



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS, INSTITUTO DE FÍSICA

TRANSPORTE DE CALOR EN SISTEMAS
INHOMOGÉNEOS Y EN ESCALA NANOMÉTRICA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Doctora en Ciencias (Física)

PRESENTA:

Angela Camacho de la Rosa

TUTOR:

Dr. Raúl Patricio Esquivel Sirvent

Facultad de Ciencias UNAM

Ciudad Universitaria, CDMX, 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Aunque mucho he padecido
No me engrilla la prudencia
Es una falsa experiencia
Vivir temblándole a todo
Cada cual tiene su modo
La rebelión es mi ciencia*

Atahualpa Yupanqui

A mi hermano, mi mejor amigo, Gerardo

Agradecimientos

Qué extraño es esto Gerardo, precisamente cuando termino de dar este pasito llega la ansiada llamada de la libertad, pudimos parar una injusticia de las miles que nos pasan en este convulsionado país. Gracias por haber sido mi hermano, mi maestro, mi amigo y mi compañero; a ti dedico este trabajo porque es lo que tengo ahora y ya te la debía. No puedo evitar llorar, se me da muy bien, pero te prometo que no siempre es así. Te extrañamos en cada segundo, en el campo, en las clases y en la lucha, pero sé que Victoria, Matilde, Emiliano y Aleida guardan cada una un cachito tuyo.

Le agradezco a mi familia, a la pandilla de sobrinas y sobrino: Victoria, Matilde, Emiliano y Aleida; a mis hermanos Gerardo y Lucía, a Cora mi amiga y cuñada; a mis papás, hoy los abuelos María Eugenia y Gerardo. A mis abuelitos Mita e Higinio, Chucho y Lupita, particularmente a Mita por su ternura, anécdotas y porque sé que esto es fruto de su tremendo esfuerzo. Agradezco a mis compañerxs de TOR por todas las enseñanzas, la amistad y la encarnada solidaridad durante esta tormenta, por toda la esperanza. A mis amigos y amigas de todas las vidas de Angela.

Le agradezco al Dr. Raúl Patricio Esquivel Sirvent por la confianza en este proyecto, sólo así pudimos arriesgarnos en el mundo del transporte de calor. Por el consejo científico, por las discusiones cotidianas, los libros compartidos, la paciencia y recordatorios permanentes para que hiciera los trámites. Pero sobre todo agradezco por la solidaridad ante los obstáculos de estos años.

Agradezco al CONACyT por la beca de estudios de posgrado que me ha otorgado en los últimos años, sin ese apoyo este trabajo no habría sido posible. Además, este trabajo fue parcialmente financiado por el Proyecto Ciencias de Frontera A1-S-10537 de CONACyT, "Transferencia Radiativa y Transporte de Calor a la Nanoescala".

Publicaciones y actividades de la autora relacionadas con la tesis

Artículos publicados:

- Camacho De La Rosa, A., Becerril, D., Gomez-Farfan, G., & Esquivel-Sirvent, R. (2021). Time-Harmonic Photothermal Heating by Nanoparticles in a Non-Fourier Medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(41), 22856-22862.
- Camacho de la Rosa, A., Becerril, D., Gómez-Farfán, M. G., & Esquivel-Sirvent, R. (2021). Bragg Mirrors for Thermal Waves. *Energies*, 14(22), 7452.
- Camacho de la Rosa, A. & Esquivel-Sirvent, R. (2022). Causality in non-Fourier heat conduction. *J. Phys. Commun.* 6(10), 105003.

Artículos enviados:

- Título: Effective Thermal Conductivity for Composites. From Spherical to Toroidal Inclusions. Autores: Camacho de la Rosa, A & Esquivel-Sirvent, R. Enviado a la revista: Revista Mexicana de Física.

Otras actividades:

- Participación con el póster *Effective thermal conductivity of composites with ellipsoidal inclusions* en la Séptima Reunión Anual de la División de Estado Sólido de la Sociedad Mexicana de Física, realizada en la ciudad de Zacatecas, 2018.
- Participación en la Casimir Summer School / Workshop realizada en la ciudad de Trondheim, Noruega, 2018.
- Participación oral en la Spring Meeting Materials Research Society con la charla *Shape dependence of the thermal conductivity in deformable porous media and mesoporous systems*, en Arizona, EUA, 2019.
- Participación oral en el XVII Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, con la charla *Propiedades térmicas efectivas de sistemas compuestos en el régimen de mesoescala*, realizado en Ciudad Universitaria, CDMX, 2019.

-
- Participación oral en la Primera Reunión de la Sección México de la Sociedad para las Matemáticas Industriales y Aplicadas SIAM realizada en Ensenada, con la charla *Effective thermal properties of composite systems*, 2019.
 - Participación oral en el XV Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular que organiza la Universidad Autónoma del Estado de Morelos con la charla *Ondas de calor en medios periódicos multicapa*, 2021.
 - Participación oral en la SIAM Conference on Mathematical Aspects of Materials Science con la charla *Homogenization of the thermal properties of composite systems in the mesoscale regime. Study case: Toroidal*, evento planeado a realizarse en Bilbao, España en 2021, el formato adoptado fue virtual. También se presentó este trabajo en una sesión del seminario Stoyan Vlaev de la Universidad Autónoma de Zacatecas con la charla de título *Homogeneización de propiedades térmicas de un sistema compuesto. Caso de estudio: inclusiones toroidales*, también en formato virtual, 2021.
 - Impartición del seminario Sotero Prieto del Instituto de Física de la UNAM con la charla *Conducción de calor causal: ecuación de Cattaneo-Vernotte*, 2021.

Resumen

En este trabajo estudiamos el problema de conducción de calor en sólidos cuyos portadores de calor mayoritarios son fonones. En el primer capítulo planteamos las condiciones de validez de la ley de Fourier como modelo de conducción de calor en sólidos. En el capítulo 2 propusimos un método de homogeneización para calcular la conductividad térmica efectiva de sistemas compuestos bifásicos para inclusiones esféricas, elipsoidales, cilíndricas, cilíndricas de sección transversal elíptica y toroidales. En el capítulo 3 incorporamos los efectos de memoria en el modelo de difusivo, dando lugar a la ecuación de Cattaneo, definimos sus soluciones como ondas térmicas y discutimos algunos de los aspectos físicos relacionados con la construcción de un modelo de respuesta lineal causal para describir el fenómeno de conducción de calor. En el capítulo 4 propusimos la configuración de espejos de Bragg térmicos, esto nos permitió discutir la posibilidad de extender el formalismo de la estructura de bandas de cristales al caso térmico. En el capítulo 5 empleamos la ecuación de Cattaneo para describir el problema de calentamiento fototérmico de nanopartículas de oro embebidas en un medio con tiempo de respuesta térmico no nulo, análogo a la configuración de la Terapia Fototérmica Plasmónica. En el capítulo 6 dedujimos la ley de Fourier, la ecuación de Cattaneo-Vernotte y la ecuación de Guyer-Krumhansl a partir de la Termodinámica Irreversible Extendida, cada una obtenida modificando alguna de las condiciones de validez del modelo difusivo.

Introducción

El trabajo *la Teoría Analítica del Calor* de 1822 del físico francés Jean Baptiste Fourier (1) revolucionó el estudio de los procesos de transferencia de energía. En este trabajo, Fourier planteó la formulación matemática que describe el proceso de conducción de calor en sólidos, ecuación constitutiva que hoy conocemos como ley de Fourier. El problema de la conducción de calor en sólidos fue abordado por Fourier desde la perspectiva de un fenómeno difusivo en un medio continuo (2), esto rompió con el esquema mecanicista con el que habían sido tratados hasta el momento los fenómenos físicos, es decir, se transitó de descripciones reversibles a una irreversible. Respaldado por la evidencia experimental, concluyó que el flujo de calor es directamente proporcional al gradiente de temperatura, fluyendo de regiones de mayor a menor temperatura.

No es que el problema de la transferencia de energía térmica haya sido estudiado por primera vez con Fourier, evidencia de esto es que la fecha de publicación de este trabajo corresponde a la etapa tardía de la revolución industrial, momento histórico occidental en donde la conversión de energía mecánica y térmica modificaron radicalmente la producción y la reproducción de la vida (3). De forma mutua, el desarrollo de la tecnología y el de la termodinámica, permitieron el avance acelerado de la industrialización e instauración de nuevos modos de producción. En buena medida lo revolucionario del trabajo de Fourier se debe a la construcción de una maquinaria matemática para describir el proceso de conducción de calor, cimientos de la física matemática moderna (2).

El impulso que ejercen entre sí el desarrollo tecnológico y científico ha llevado a plantear nuevas preguntas relacionadas con el proceso de conducción de calor. Por ejemplo, el matemático británico James Maxwell (4) observó que el modelo propuesto por Fourier supone que el calor se propaga a una velocidad infinita, pregunta que retomamos en este trabajo y que se motiva en la posibilidad de construir sistemas de transporte de calor rápidos. A esto se suma la tendencia en la fabricación de sistemas bidimensionales y de escalas nanométricas, donde la ley de Fourier no describe correctamente las propiedades térmicas, que suelen depender del tamaño del sistema (5). Este rompimiento de la ley de Fourier deja la tarea de clarificar los mecanismos de transporte para los sistemas en

mesoescala y las perturbaciones térmicas rápidas.

Hay tres mecanismos que originan la transferencia de calor: convección, radiación y conducción. Por un lado la convección es resultado del movimiento en bulto de un fluido; mientras que la transferencia radiativa es la forma en que los sistemas alcanzan el equilibrio termodinámico con su alrededor mediante la emisión de ondas electromagnéticas. La conducción de calor tiene lugar en sólidos y fluidos en reposo, para fluidos es resultado del movimiento y colisiones de las moléculas, mientras que para sólidos ocurre debido a las vibraciones de la red cristalina (fonones), el transporte de electrones libres y magnones (6). Una diferencia fundamental entre los mecanismos, es que tanto conducción como convección requieren de un medio para propagar la energía, mientras que la radiación no. Cada uno constituye un rubro de estudio de la física por sí mismo. En este trabajo se toma en consideración el mecanismo de conducción para sólidos, muchas veces también referido como transporte de calor.

La miniaturización de los sistemas y el surgimiento de técnicas como la microscopía de tuneo y de fuerza atómica que ha permitido caracterizarlos, lleva a observar que las propiedades físicas de estos sistemas se modifican respecto a su contraparte macroscópica. Por otro lado la fabricación de metamateriales, característicos porque sus propiedades físicas no se presentan en la naturaleza, también requiere de una descripción teórica.

Este trabajo comienza con el planteamiento de las condiciones de validez del modelo de conducción difusivo, para lo cual se define el número de Knudsen, dado por la razón entre el camino libre medio de los fonones y la longitud característica del sistema bajo estudio. Partimos de un caso difusivo, formulamos un método de homogeneización para determinar la propiedades térmicas efectivas de un sistema compuesto bifásico. A continuación, rompemos una de las condiciones de validez de la ley de Fourier y admitimos la posibilidad de estudiar fenómenos con perturbaciones térmicas rápidas, lo que nos lleva al planteamiento de la ecuación de Cattaneo y sus soluciones, a las que denominamos *ondas térmicas*. En el siguiente capítulo proponemos una configuración experimental que demuestre o refute la existencia de la propagación de tipo ondulatoria del calor, que denominamos *espejos de Bragg térmicos*. El capítulo subsecuente parte de que las ondas térmicas existen y propone su uso para describir el perfil de temperatura de una configuración experimental que asemeja la técnica médica conocida como Terapia Fototérmica Plasmónica (PPTT). Concluimos el trabajo con la exposición de un modelo de conducción que además de incorporar los efectos de memoria de la ecuación de Cattaneo, considera los efectos vinculados a la miniaturización de los sistemas.

Índice general

Introducción	VII
Índice de figuras	XII
Índice de tablas	XVII
1. Transporte de calor de tipo difusivo	1
1.1. Ley de Fourier	1
1.2. Transporte de calor por fonones	2
1.3. Ecuación de Transporte de Boltzmann	5
1.3.1. La ley de Fourier desde la ETB	9
1.3.2. El camino libre medio	11
1.3.3. Las condiciones de validez del modelo difusivo	15
1.4. Regímenes de transporte de calor	17
2. Teoría de medio efectivo tipo Maxwell Garnett	18
2.1. Teoría de medio efectivo y sistemas compuestos	18
2.1.1. Aplicación de la teoría de campo medio	19
2.1.2. Procedimiento general para la homogeneización	21
2.2. Casos de estudio	25
2.3. Teoría de medio efectivo modificada	33
2.3.0.1. Polarizabilidad de un toro	36
3. Ecuación de Cattaneo-Vernotte	38
3.1. Ecuación de Cattaneo-Vernotte como una respuesta lineal causal	38
3.1.0.1. Relaciones de Kramers-Kroning	44
3.1.0.2. Relaciones de Kramers-Krönig para el caso térmico	47

3.2. Ondas térmicas	52
3.3. El tiempo de respuesta τ	56
4. Espejos de Bragg térmicos	60
4.1. Metamateriales térmicos	60
4.1.1. El sistema	61
4.2. Ondas térmicas en un sistema multicapa	62
4.2.0.1. El método de la matriz de transferencia	66
4.2.1. Reflectividad térmica	70
4.2.1.1. Las curvas características y el coeficiente de reflexión	70
4.2.2. Reflectividad térmica y matriz de transferencia	75
4.2.3. Teorema de Floquet y matriz de transferencia	76
4.2.3.1. Estructura de bandas térmicas	81
4.3. Espejos de Bragg térmicos	85
4.3.1. Caso 1	87
4.3.2. Caso 2	89
4.3.3. La ecuación de Cattaneo a prueba	92
5. Calentamiento Fototérmico de Nanopartículas	94
5.1. Calentamiento de nanopartículas esféricas por efecto fototérmico	94
5.1.1. Absorción óptica	95
5.1.2. Las nanopartículas como fuentes de calor	96
5.1.2.1. Temperatura de tipo corriente directa	99
5.1.2.2. Temperatura de tipo corriente alterna	100
5.1.2.3. Fuente para las ondas térmicas	102
5.1.3. Calentamiento fototérmico armónico en el tiempo usando nanopartículas de oro en un medio del tipo no-Fourier	102
6. Conducción de calor en el marco de la Termodinámica Irreversible Extendida	110
6.1. Ley de evolución de la entropía	110
6.1.1. Termodinámica Irreversible Extendida	112
7. Conclusiones	121

8. Apéndice	125
8.1. Coordenadas elipsoidales	125
8.2. Coordenadas elíptico-cilíndricas	125
8.3. Coordenadas toroidales	126
8.4. Funciones de Green	127
Bibliografía	130

Índice de figuras

1.1. Vista superior del modelo de sólido cristalino cuyos átomos forman un arreglo periódico. (a) Arreglo periódico con los átomos en su posición equilibrio $(q_1^i, q_2^i, q_3^i) = (0, 0, 0)$ y distancia interatómica dada por a , (b) átomo i -ésimo fuera de equilibrio con el vector de desplazamiento dado por $\vec{x}^i = (q_1^i, q_2^i, q_3^i)$	2
2.1. Diagrama de medio compuesto bifásico. El sistema puede verse como uno homogéneo para l_1 , la condición de homogeneización se satisface en l_2 y las inclusiones o heterogeneidades son notorias para la escala l_3 . Tal que se cumple que $l_3 \ll l_2 \ll l_1$	19
2.2. Pasos del procedimiento de homogeneización de tipo Maxwell-Garnett para determinar la conductividad térmica efectiva κ_e de un sistema compuesto.	24
2.3. Conductividad térmica efectiva tipo MG dependiente de la fracción de llenado (línea sólida) para un sistema con inclusiones esféricas de radio a y $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, y matriz de longitud característica A tal que $a \ll A$, con $\kappa = 0.198$ W/mK. Las líneas punteadas corresponden a las cotas máxima y mínima de Hashin-Shtrikman para la conductividad del medio compuesto.	26
2.4. Analogía entre ecuaciones constitutivas del caso eléctrico y de conducción de calor. (a) Muestra el momento dipolar inducido en una esfera inmersa en un campo eléctrico constante. (b) Muestra el flujo de calor inducido en una esfera inmersa en un gradiente de temperatura constante.	28
2.5. Conductividad térmica efectiva para un sistema de inclusiones elipsoidales con semiejes dados por $b = a/2$ y $c = a/4$, conductividad $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, embebidas en una matriz de conductividad $\kappa = 0.198$ W/mK. (a) La línea azul corresponde a la conductividad en la dirección x_1 donde yace el semieje a ; (b) la línea naranja a la dirección x_2 donde yace el semieje b ; y (c) la línea verde a la dirección x_3 donde yace el semieje c	29

2.6. Conductividad térmica efectiva para un sistema de inclusiones cilíndricas de sección transversal elíptica con semiejes tales que $b = a/2$, con altura $L \gg 1$ y conductividad $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, embebidas en una matriz de conductividad $\kappa = 0.198$ W/mK. (a) La línea verde corresponde a la conductividad en la dirección x_3 ; (b) la línea azul a la dirección x_1 donde yace el semieje a ; y (c) la línea naranja a la dirección x_2 donde yace el semieje b	31
2.7. Conductividad térmica efectiva de un sistema compuesto fibrado hecho de cilindros de silicio de sección transversal elíptica. La conductividad efectiva es función de la razón de los semiejes, $r = b/a$. Mostramos las curvas para diferentes fracciones de llenado, las líneas sólidas corresponden a la dirección x_1 , mientras que las líneas con asteriscos a la dirección x_2 . (a) La línea verde corresponde a $f = 0.1$, (b) la línea azul a $f = 0.2$, y (c) la línea roja a $f = 0.3$	32
2.8. Radios de un toro. (a) Mostramos la sección transversal de un toro construido como un círculo de radio a que es rotado alrededor de x_3 siguiendo un círculo de radio b . (b) Mostramos el toro con un flujo de calor pasando en la dirección x_3	33
2.9. Sección transversal de extinción [nm^2] como función de la longitud de onda de la luz incidente [nm] en un toroide de oro, de radio menor $a = 10$ nm y radio mayor $b = 31$ nm, embebida en aire. La línea roja punteada corresponde a los resultados presentados en el trabajo de Mary, et. al. (7), y la línea azul sólida a la extinción calculada con nuestra aproximación.	37
3.1. Graficamos la temperatura y flujo de calor solución al problema Ec. (3.5) con dependencia en \bar{x} y en el espacio recíproco k . El panel (a) corresponde a la temperatura para una barra delgada dada por la Ec. (3.6), fijamos tres tiempos $t = 1 \times 10^{-7}$ s (línea roja), $t = 1 \times 10^{-6}$ s (línea azul) y $t = 1 \times 10^{-5}$ s (línea verde), mientras que el panel (c) corresponde al flujo de calor asociado a cada tiempo. En los paneles (b) y (d) sólo fijamos el tiempo $t = 1 \times 10^{-7}$ s para el cual calculamos la temperatura y flujo de calor transformados, $\hat{T}(t; k)$ y $\hat{q}(t; k)$, respectivamente. La línea sólida corresponde a la magnitud de estas funciones, la línea segmentada a la parte imaginaria y la línea punteada a la parte real.	40
3.2. Partes real e imaginaria de la susceptibilidad térmica normalizada $\hat{\mathcal{X}}/\kappa$ para la ecuación de Cattaneo y el modelo de doble retardo. Usamos la razón de tiempos de respuesta $r = \tau_T/\tau = 0.5$	48

3.3. Contorno de integración donde tomamos el límite $R \rightarrow \infty$. La localización de los polos se indica con cruces. Tanto el modelo de Cattaneo como el de doble retardo tienen los mismos polos. 49

3.4. Diagrama de Argand de la susceptibilidad térmica para distintos valores de $r = \tau_T/\tau$, parametrizada con $\omega\tau$, donde $\omega \in (0, \infty)$. El caso $r = 0$ corresponde al modelo de Cattaneo. Marcamos las intersecciones de la relación de dispersión con el eje horizontal, las cruces corresponden al caso límite $\omega\tau \rightarrow \infty$, para $\omega\tau = 0$, el caso estático, se marca con un círculo. 50

4.1. (a) Sistema laminado finito hecho de capas consecutivas cada una con distintas propiedades térmicas. Cada capa j se caracteriza por el ancho d_j , velocidad térmica v_j y difusividad térmica α_j . El sistema está acotado por un sustrato (v_s, α_s) y un medio externo (v_0, α_0) . (b) Sistema semi-infinito, en donde es removido el sustrato y un conjunto mínimo de número de capas p es extendido indefinidamente. 62

4.2. Se grafican las longitudes de onda térmica, la línea roja corresponde a la longitud de penetración δ_{th} , la línea verde a la longitud de onda térmica λ_{th} y la línea segmentada azul corresponde a la longitud característica ℓ . En ambos paneles usamos epidermis (8) que tiene conductividad térmica $\kappa = 0.235$ W/mK, calor específico a volumen constante $c_v = 3600$ J/kgK y densidad de masa $\rho = 1500$ kg/m³, sin embargo en el panel (a) suponemos que $\tau = 0$ y en el panel (b) suponemos que $\tau = 1$ s. 65

4.3. Esquema de lattice térmica semi-infinita de periodo $p = 2$, la matriz de coeficientes $A(x)$ guarda la información física de la celda unitaria que se repite indefinidamente tal que $A(x + p) = A(x)$ para cualquier x 77

4.4. (a) Gráfica de la relación de dispersión $k = k(\omega)$ de un sistema bicapa semi-infinito en una secuencia m2-m1 de los materiales mostrados en la tabla 4.1, cada ancho de capa está dado por $d = 100\mu\text{m}$. La línea negra corresponde a la parte real de k , mientras que la línea roja a la parte imaginaria de k . (b) Reflectancia R para el sistema semi-infinito tomando la admitancia térmica de la Ec. (4.75). 85

- 4.5. (a) Reflectancia R entre el medio etiquetado como material 1 ($x < 0$) y el semi-espacio hecho de Al ($x > 0$); (b) Reflectancia R entre el medio etiquetado como material 1 ($x < 0$) y el semi-espacio hecho de material 2 ($x > 0$). Las propiedades de los diferentes materiales se encuentran en la Tabla 4.1. Como ha sido explicado en el texto la reflectancia para ondas térmicas se define como $R = |r|$ (línea sólida), mientras que para ondas que tienen una relación cuadrática entre la potencia y el campo se tiene que $R = |r|^2$ (línea segmentada). Para metales, como el Al, se tiene un tiempo de relajación muy pequeño por lo que se comportan como reflectores perfectos. 86
- 4.6. Longitud de penetración térmica δ_{th} (en mm) como una función de la frecuencia para los materiales mostrados en la Tabla 4.1. Las líneas punteadas indican el valor asintótico dado por $\delta_{th} = 2\alpha/v$ 87
- 4.7. Para un espejo de Bragg térmico construido con la celda unitaria m2-m1 (tabla 4.1) con ancho de capa $d = 100\mu\text{m}$, presentamos en (a-c) la gráfica de la reflectancia $R = |r|$ como una función de la frecuencia para distintos números de celdas unitarias (línea sólida azul); la línea roja segmentada representa el caso periódico semi-infinito. En (d) mostramos al flujo de calor normalizado evaluado en $x = 0$, se grafica como función de la frecuencia y el número de celdas unitarias. La normalización se hace con el flujo de calor incidente, \hat{q}_0 . Las líneas blancas punteadas indican la posición de la banda de frecuencias donde la señal térmica no logra propagarse en el cristal, análoga a la banda prohibida del caso cuántico. 88
- 4.8. Gráfica de contorno del flujo de calor normalizado (\hat{q}/\hat{q}_0) evaluado en $x = 0$ para la secuencia $m2 - m1$ con número de celdas unitarias n , suponemos que el tiempo de respuesta τ es nulo en cada material, esto corresponde al caso difusivo o ley de Fourier. 90
- 4.9. Para un espejo de Bragg térmico construido con la celda unitaria modificada a m2-m1-Al-m1 (tabla 4.1) con ancho de capa $d = 100\mu\text{m}$ para m1 y m2, para la capa de aluminio $d' = 0.01d$. Presentamos en (a-c) la gráfica de la reflectancia $R = |r|$ como una función de la frecuencia para distintos números de celdas unitarias (línea sólida azul); la línea roja segmentada representa el caso periódico semi-infinito. En (d) mostramos al flujo de calor normalizado evaluado en $x = 0$, se grafica como función de la frecuencia y el número de celdas unitarias. La normalización se hace con el flujo de calor incidente, \hat{q}_0 91

4.10. (a) Reflectancia y flujo de calor del sistema semi-infinito construido con la celda unitaria m2-m1. (b) Reflectancia y flujo de calor del sistema semi-infinito construido con la celda unitaria modificada dada por m2-m1-Al-m1.	92
5.1. Sistema de estudio: consideramos una nanopartícula esférica de oro de radio R con propiedades térmicas $(\kappa_1, \alpha_1, \tau_1 = 0)$, embebida en un medio de tipo no-Fourier con propiedades térmicas $(\kappa_2, \alpha_2, \tau_2)$	98
5.2. La línea roja corresponde a la gráfica de la parte real de la temperatura (Ec. (5.32)) como una función de la distancia desde la superficie de la nanopartícula (r/R) para tres frecuencias de modulación distintas (a) $\omega_0 = 1 \times 10^3$ rad/s, (b) $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s, y (c) $\omega_0 = 1 \times 10^5$ rad/s. La temperatura se evalúa en cada caso en el instante $t = 1/2\omega_0$. La línea verde es la solución cuando $\tau \rightarrow 0$, es decir, que la dermis obedece la ley de Fourier. En los paneles (d), (e) y (f) mostramos la diferencia porcentual entre las curvas de tipo Fourier y no-Fourier, diferencia que alcanza el valor máximo de 16 %.	104
5.3. Parte real de la temperatura normalizada (Ec. (5.32)) como función de la distancia desde la superficie de la NP para distintos valores del tiempo de retardo $\tau = 0$ s (línea azul), 2.5 s (línea naranja), 5 s (línea verde), 7.5 s (línea roja), y 10 s (línea morada). La temperatura fue calculada suponiendo que la frecuencia de modulación es $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s. La línea segmentada es la temperatura esperada para un medio de tipo Fourier suponiendo que la NP es iluminada con una fuente de intensidad constante.	105
5.4. Mostramos el perfil de temperatura como función del tiempo y distancia normalizada r/R con frecuencia de modulación $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s para distintos valores de τ , con (a) $\tau = 0$ s, (c) $\tau = 5$ s, y (e) $\tau = 10$ s. Las líneas punteadas blancas sirven como apoyo visual para mostrar el cambio de fase conforme crece el tiempo de respuesta. Indicamos con flechas rojas el desfase en el valor máximo de la temperatura como una función de la posición en los paneles (b), (c) y (f), para cada uno de los valores de τ que consideramos.	107
6.1. Resumen de modelos de conducción dependiente del tamaño del número de Knudsen (eje vertical) y la razón del tiempo de relajación de los fonones y el tiempo característico del sistema (eje horizontal).	119

Índice de tablas

2.1. Factores de forma para inclusiones de distintas geometrías. Para el caso elipsoidal se define la función $\phi(s) = (a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)$. Para el caso de cilindros de sección transversal elíptica el límite de integración inferior es $\sigma_{ab} = a/\sqrt{a^2 - b^2}$	32
3.1. Evaluación de $\hat{\mathcal{K}}_\infty$ para los distintos modelos de conducción.	48
3.2. Datos del tiempo de respuesta τ para distintos materiales reportados.	58
4.1. Propiedades térmicas de los materiales usados en el ejemplo numéricos de un sistema laminado, datos tomados de (8, 9). Nos referimos al tejido biológico epidermis como material 1 o m1, y al tejido biológico dermis como material 2 o m2.	86
5.1. Propiedades térmicas para los materiales usados en la configuración de la Figura 5.1, donde κ es la conductividad térmica, c_v el calor específico a volumen constante, α la difusividad térmica y τ el tiempo de respuesta térmico. Los datos han sido tomados de (10, 11, 12).	98

En este capítulo exponemos las condiciones de necesidad para poder aplicar la ley de Fourier como modelo de conducción de calor en sólidos. Se trabajará con sistemas cuyos principales portadores de calor son fonones. Para su descripción se usa la representación de los sólidos como un arreglo periódico de átomos que oscilan alrededor de su posición de equilibrio, que nos lleva a la exposición de los fonones como oscilaciones colectivas cuantizadas del sistema. Se construye este modelo de transporte difusivo usando la Ecuación de Transporte de Boltzmann en su aproximación de tiempo de relajación. Las aproximaciones usadas nos llevan a las condiciones de validez de la ley de Fourier que son: (i) números de Knudsen pequeños, (ii) procesos lentos y (iii) temperaturas lejanas del cero absoluto.

1.1. Ley de Fourier

La teoría fenomenológica de conducción de calor fue propuesta por el matemático francés Jean Baptiste Joseph Fourier en el libro *Teoría analítica del calor* en el año de 1822 (1). En ese extenso trabajo expone que la conducción de calor es un fenómeno de difusión y construye un aparato matemático para su modelado que hoy conocemos como análisis de Fourier. Plantea que *el objetivo de nuestro [su] trabajo es exponer las leyes matemáticas que sigue este elemento [el calor]. De aquí en adelante esta teoría será una de las ramas más importantes de la física general.* A doscientos años de gigantesca contribución, la ley de Fourier se mantiene como el mejor modelo para describir la conducción de calor en sistemas en macroescala y es verdad que es una de las grandes ramas de la física.

En esta teoría fenomenológica la estructura molecular de las sustancias o sistemas en cuestión es despreciable, se describen como medios continuos (13) y el fenómeno de conducción de calor se limita al estudio de las variaciones espaciales y temporales de la temperatura $T = T(\vec{r}, t)$, también conocida como campo de temperatura. La condición necesaria para que tenga lugar la conducción de calor es que el gradiente de temperatura sea no nulo, con éste se define la intensidad del campo de temperatura como $\vec{E} = -\nabla T$.

Mediante observaciones experimentales, Fourier estableció que la transferencia de calor ocurre

de regiones de mayor a menor temperatura. El enunciado conocido como ley de Fourier dice que *el flujo de calor \vec{q} es proporcional a la intensidad del campo de temperatura, cuya constante de proporcionalidad es la conductividad térmica κ* . La conductividad térmica no es en general una constante, se trata de un tensor que puede depender de la temperatura, presión, densidad e incluso del tamaño del sistema. La formulación matemática de la ley de Fourier es

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t) = \kappa \vec{E}. \quad (1.1)$$

A la fecha no existe una derivación fundamental de la ley de Fourier (14), es decir, ésta no es resultado de un principio variacional, por lo que el esquema fenomenológico es su mejor justificación.

Con ayuda de la mecánica cuántica se estudian algunos sólidos suponiendo que sus átomos se encuentran en un arreglo periódico. Este esquema permite describir el fenómeno de conducción de calor en términos de la energía transportada por sus portadores, de ahí la equivalencia al referirse a la conducción de calor como transporte de calor. Más adelante se desarrolla este caso con la advertencia de que no se trata de una derivación general o fundamental de la ley de Fourier, sino de un modelo que es consistente con la suposición de medio continuo.

1.2. Transporte de calor por fonones

El tipo de portadores de calor mayoritarios en un material depende de sus propiedades y la temperatura, en este trabajo suponemos que los principales portadores son *fonones*, los cuales definimos más adelante. Materiales aislantes, algunos semiconductores y aleaciones, son los sistemas que en un amplio rango de temperaturas tienen como portadores de calor principales a los fonones (15).

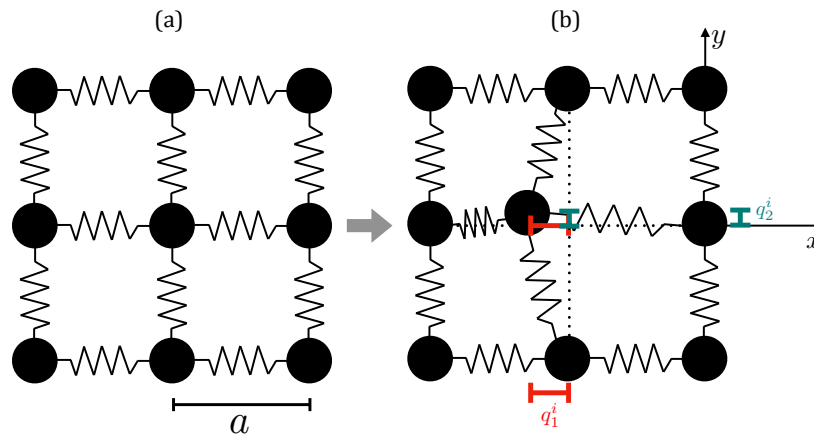


Figura 1.1: Vista superior del modelo de sólido cristalino cuyos átomos forman un arreglo periódico. (a) Arreglo periódico con los átomos en su posición equilibrio (q_1^i, q_2^i, q_3^i) = (0, 0, 0) y distancia interatómica dada por a , (b) átomo i -ésimo fuera de equilibrio con el vector de desplazamiento dado por $\vec{x}^i = (q_1^i, q_2^i, q_3^i)$.

Estos materiales corresponden a sólidos cristalinos, que suelen modelarse como arreglos periódicos de N átomos que oscilan respecto a su posición de equilibrio. Se trata de osciladores armónicos acoplados (16) como se muestra en la Figura 1.1.

Definimos \vec{x}_i como el vector de desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del átomo i -ésimo, que corresponde al desplazamiento en cada dirección $\vec{x}_i = (q_1^i, q_2^i, q_3^i)$, donde la coordenada generalizada q_j^i es el desplazamiento en la dirección j del átomo i -ésimo. Los momentos asociados están dados por $\vec{p}_i = m\dot{\vec{x}}_i$. Entonces si $\vec{r}_i^{(0)}$ es la posición de equilibrio del átomo i -ésimo, para éste su posición es $\vec{r}_i = \vec{r}_i^{(0)} + \vec{x}_i$. Bajo la suposición de que $|\vec{x}_i| \ll |\vec{r}_i|$ se puede aproximar el potencial V que sienten los átomos del arreglo. Cambiamos la notación extendiendo los valores de las coordenadas generalizadas tal que el potencial es $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = V(q_1, \dots, q_{3N})$, es así que en una aproximación de segundo orden se tiene

$$V \approx V(0, \dots, 0) + \sum_{i=1}^{3N} \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 q_i q_j. \quad (1.2)$$

Cada par de átomos del arreglo está sujeto a dos fuerzas, una de corto alcance que es repulsiva y otra de largo alcance que es atractiva. El potencial de Lennard-Jones (17) representa ambas acciones a través de una expresión dependiente de la separación de los átomos (r) con forma de pozo en distancias cortas y que se aproxima a cero en distancias largas, dado por $V_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$, con ϵ la profundidad del pozo y σ la distancia entre átomos tal que el potencial se anula. La posición de equilibrio de los átomos corresponde a un mínimo de este potencial, por tanto el primer término de la Ec. (1.2) es una constante, el segundo término es nulo y el tercero es positivo. Desplazando el origen a $V(0, \dots, 0)$ se tiene que

$$V(q_1, \dots, q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \alpha_{ij} q_i q_j, \quad (1.3)$$

con $\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \Big|_0$ positiva para todo i, j . Esta información nos permite escribir el hamiltoniano del sistema, dado por

$$H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \alpha_{ij} q_i q_j. \quad (1.4)$$

El potencial se reescribe en forma más sintética si sustituimos $\vec{q} = (q_1, \dots, q_{3N})$ y a la matriz definida positiva $\tilde{\alpha}$ de entradas α_{ij} . Entonces $V = \frac{1}{2} (\vec{q})^T \tilde{\alpha} \vec{q}$, con $(\vec{q})^T$ el vector transpuesto de \vec{q} . Sea Q una matriz invertible que permite diagonalizar a $\tilde{\alpha}$, entonces $Q\tilde{\alpha}Q^{-1} = \Lambda$, donde $\Lambda_{ii} = \omega_i^2$ son los

valores propios de α , mientras que fuera de la diagonal todas las entradas de Λ son cero. Esto da

$$V = \frac{1}{2}(\vec{q})^T \tilde{\alpha} \vec{q} = \frac{1}{2}(\vec{q})^T Q^{-1} Q \tilde{\alpha} Q^{-1} Q \vec{q} = \frac{1}{2}(\vec{q})^T Q^{-1} \Lambda Q \vec{q}. \quad (1.5)$$

Donde por ser $\tilde{\alpha}$ definida positiva, Q es una matriz unitaria, esto significa que $QQ^* = I$ con Q^* la transpuesta conjugada. En este caso implica que $QQ^T = 1 \Rightarrow Q^{-1} = Q^T$. Con lo que $V = \frac{1}{2}(Q\vec{q})^T \Lambda Q\vec{q}$.

Se define la transformación lineal de coordenadas $\vec{\xi} = Q\vec{q}$, mejor conocidas como coordenadas o modos normales. En estas coordenadas el potencial queda como $V = \frac{1}{2}(\vec{\xi})^T \Lambda \vec{\xi}$, mientras que el término cinético del hamiltoniano también se transforma

$$(\vec{p})^T \vec{p} = (\vec{p})^T (Q^T Q) \vec{p} = (Q\vec{p})^T Q\vec{p} = m^2 (\dot{\vec{\xi}})^T \dot{\vec{\xi}}$$

y se encuentra que

$$H(\xi_1, \dots, \xi_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{m}{2} \dot{\xi}_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 \xi_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{3N} h_i. \quad (1.6)$$

La Ec. (1.6) muestra que el hamiltoniano del sistema de N átomos en un arreglo periódico oscilando alrededor de su posición de equilibrio, puede tratarse como la suma de $3N$ hamiltonianos de osciladores armónicos, h_i . La función de las coordenadas normales es convertir los N osciladores acoplados en $3N$ osciladores desacoplados. Para continuar con la solución del problema hay que determinar la función de onda asociada a H , un problema de valores propios, donde la energía es el valor propio asociado a una función de onda propia, $H\psi_n = E_n\psi_n$.

La energía de cada uno de estos osciladores armónicos de frecuencia ω_i está cuantizada, dando lugar a niveles de energía. El nivel n -ésimo de energía para el modo i -ésimo de frecuencia ω_i es $\hbar\omega_i(n + \frac{1}{2})$, con \hbar la constante de Planck y $n \in \mathbb{N}$. Puede ocurrir que más de un oscilador se encuentre en un mismo nivel de energía, es decir que la energía total del sistema toma en cuenta la existencia de una distribución de los niveles de energía ocupados, que se conoce como distribución de los números de ocupación $\{n\}$ por lo que n_i indica cuántos modos normales i se encuentran en el estado n de energía. Resultando que

$$E(\{n\}) = \sum_{i=1}^{3N} \epsilon_i + \epsilon_0 = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i n_i + \epsilon_0. \quad (1.7)$$

Donde ϵ_0 es la energía vibracional del nivel cero. En el contexto de la Ecuación de Transporte de Boltzmann que se verá más adelante, $\{n\}$ se identifica con la función de distribución de los fonones, f .

Lo que podemos observar es que las vibraciones colectivas del arreglo periódico de átomos están

cuantizadas, esas vibraciones reciben el nombre de *fonones*. El sólido en cuestión se modeló como un arreglo periódico de N átomos vibrando alrededor de su posición de equilibrio, que a su vez se describió como $3N$ osciladores cuánticos desacoplados cuyos niveles de energía se contabilizan en la Ec. (1.7). Finalmente el sistema se identifica con un volumen cuyo único contenido son $3N$ partículas indistinguibles cuyos números de ocupación no tienen restricción ($n_i = 0, 1 \dots 3N$), es decir, un gas ideal de bosones. Esto significa que la distribución de equilibrio (f_0) o número de ocupación del nivel cero (n_0) se describe con la distribución de equilibrio de Bose-Einstein (18).

Cada uno de estos fonones es portador de paquetes de energía de tamaño $\hbar\omega_i$. Es común que se diga que los fonones son cuasipartículas, porque no son partículas reales pero su representación es la de partículas de un gas ideal cuántico. Estas cuasipartículas son las encargadas de transportar la energía que reestablece el equilibrio térmico una vez que es aplicada una perturbación térmica (gradiente de temperatura), en ese proceso modifican sus posiciones y momento, además, interactúan entre ellas a través de colisiones que pueden ser elásticas o inelásticas, y chocan con las fronteras del sistema y sus defectos (19). El comportamiento dinámico de los fonones considera estos mecanismos de reestablecimiento del equilibrio térmico. El estudio del transporte de calor puede abordarse desde una perspectiva semiclásica a través de la evolución de la función de distribución de fonones mediante la Ecuación de Transporte de Boltzmann (20) que se expone en la siguiente sección.

1.3. Ecuación de Transporte de Boltzmann

El uso de la Ecuación de Transporte de Boltzmann (ETB) es poco frecuente, incluso en sistemas simples su implementación es complicada. Se usa con el objetivo de determinar las propiedades macroscópicas de un sistema a partir del estudio colectivo de sus componentes microscópicas, también describe el comportamiento dinámico de sistemas donde la escala entre componentes y escala de medición es comparable (21).

En este trabajo no resolvemos la ETB, la usamos para entender el origen de la conductividad térmica en un sistema donde es válida la ley de Fourier, así como para definir el número de Knudsen como un criterio de identificación de los diferentes regímenes de transporte de calor.

La ETB es resultado de una descripción estadística dependiente del tiempo de un sistema o cuerpo compuesto por una gran cantidad de partículas, en nuestro caso se trata de fonones.

La función de distribución de fonones fuera de equilibrio, $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, describe la distribución de probabilidad de posición (\vec{r}) y momento (\vec{p}) que las componentes (fonones) del sistema pueden tener al tiempo t . Hay dos mecanismos que originan el estado de no-equilibrio, la presencia de fuerzas mecánicas y químicas externas que denotamos como \vec{F} , el otro mecanismo se debe a las colisiones

entre fonones e interacciones con otras partículas que identificamos con el término $(\partial f/\partial t)_{col}$ y que se conoce como operador de colisiones (22). Con estos términos se plantea la ecuación de evolución temporal de f dada por

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} \right)_{col} = I[f(t)] \quad (1.8)$$

la función de distribución depende de tres variables, por lo que su derivada total en el lado izquierdo es

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_r f + \vec{F} \cdot \nabla_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}. \quad (1.9)$$

Esta expresión se conoce como Ecuación de Transporte de Boltzmann (ETB). El operador de colisiones suele denotarse con $I[f]$ (21), frecuentemente un operador integral.

En este trabajo sólo consideramos la Aproximación de Tiempo de Relajación (23), que consiste en proponer al operador de colisiones como

$$I[f] = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p})}{\tau_0}. \quad (1.10)$$

Donde $f_0(\vec{r}, \vec{p})$ es la función de distribución de fonones en equilibrio y τ_0 un tiempo de relajación, que mide el tiempo que le toma a la población de fonones en un estado fuera de equilibrio térmico alcanzar el estado de equilibrio f_0 .

Los fonones también se describen como la excitación colectiva de un arreglo periódico de átomos, se puede definir su velocidad de grupo v_g . Si multiplicamos τ_0 por la velocidad de grupo, se obtiene el *camino libre medio de los fonones* ℓ_{th} , que define la distancia promedio que recorre un fonón entre dos colisiones sucesivas. Siempre que trabajamos con la ley de Fourier como modelo de conducción de calor estamos suponiendo que ℓ_{th} es despreciable en comparación con las dimensiones del sistema. En particular la solución de la aproximación de tiempo de relajación es una función de distribución consistente con esta ley.

Suponemos que la solución de la Ec. (1.9) en la aproximación de tiempo de relajación es una perturbación del estado fonónico de equilibrio $f = f_0 + g$, tal que $|g| = |f - f_0| \ll |f_0|$ y cualquier variación en g puede ser despreciada, ya sea en el espacio, tiempo o momentos, entonces

$$f = f_0 - \tau_0(\vec{v} \cdot \nabla_r f_0 + \vec{F} \cdot \nabla_p f_0), \quad (1.11)$$

si no hay fuerzas externas aplicadas al sistema, se encuentra que

$$f = f_0 - \tau_0 \vec{v} \cdot \nabla_r f_0. \quad (1.12)$$

Donde f_0 es la distribución de equilibrio de los fonones que son bosones, dada por la distribución de Bose-Einstein

$$f_0 = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\kappa T(\vec{r}, t)) - 1}. \quad (1.13)$$

La dependencia espacial de f_0 se encuentra en forma implícita en la temperatura, por lo que en la Ec. (1.12) se usa la regla de la cadena para obtener

$$\vec{v} \cdot \nabla f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \cdot \nabla T, \quad (1.14)$$

y la función de distribución es

$$f(\vec{r}, t) = f_0(\vec{r}) - \tau_0 \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \cdot \nabla T(\vec{r}, t). \quad (1.15)$$

A través de f se calculan funciones de respuesta y variables extensivas e intensivas del sistema. Para teoría cinética de gases, por ejemplo, se calculan la viscosidad, el volumen y la presión del gas. En el problema de conducción de calor se determina el comportamiento del flujo de calor \vec{q} . Su carácter vectorial nos obliga a fijar una dirección, sea \hat{i} en la dirección normal a la isoterma. Hay que tomar la contribución de cada estado cuántico de energía $\hbar\omega$, estas oscilaciones propagándose en un medio continuo tienen distintos modos de propagación o polarizaciones p que también deben ser tomadas en cuenta. Para la dirección \hat{i} , el flujo de calor es

$$q_i = \frac{1}{V} \sum_p \sum_{k_x, k_y, k_z = -\infty}^{\infty} \hbar\omega v_i f, \quad (1.16)$$

con $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ el vector de onda. En lugar de calcular la componente i del flujo con una suma infinita, ésta se aproxima mediante una integral usando la densidad de estados $D(\omega)$:

$$q_i = \int_0^{\omega_{max}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} v_i \hbar\omega (f_0 - \tau_0 \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \cdot \nabla T) \frac{D(\omega)}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi d\omega. \quad (1.17)$$

Los fonones pueden viajar en todas direcciones y contribuir al flujo de calor por lo que podemos

emplear coordenadas esféricas. Las tres proyecciones para la velocidad v_i son

$$v_i = \begin{cases} v \sin \theta \cos \varphi, & i = 1 \\ v \sin \theta \sin \varphi, & i = 2 \\ v \cos \theta, & i = 3, \end{cases} \quad (1.18)$$

notamos que para un sistema bidimensional estas proyecciones son incorrectas pues los fonones están restringidos a transportar energía en el plano. Para el primer término de la integral se tiene que para $i = 1, 2$ la integración de $\cos \varphi$ y $\sin \varphi$ en $[0, 2\pi]$ es cero, lo mismo que la integral de $\cos \theta \sin \theta$ en $[0, \pi]$, así

$$f_0 \hbar \int_0^{\omega_{max}} \omega \frac{D(\omega)}{4\pi} d\omega \int_0^{2\pi} \int_0^\pi v_i \sin \theta d\theta d\varphi = 0. \quad (1.19)$$

Sólo queda el segundo sumando, con el cual escribimos la ley de Fourier en notación de índices

$$q_i = - \sum_{j=1}^3 \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (1.20)$$

donde hemos definido la conductividad térmica

$$\kappa_{ij} = \int_0^{\omega_{max}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \tau_0 v_i v_j \hbar \omega \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{D(\omega)}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi d\omega, \quad (1.21)$$

cuyas unidades son $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$. Los buenos conductores de calor, como los metales, se caracterizan por tener conductividades térmicas altas, del orden de 10^2 W/mK , mientras que los aislantes como el silicio tienen conductividades bajas, del orden de 10^0 W/mK .

Los elementos κ_{ij} son las entradas del tensor de conductividad térmica κ , cada entrada ij determina cómo es la conducción de calor en esa dirección. Usando esto, la ley de Fourier en la Ec. (1.20) se reescribe como

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T. \quad (1.22)$$

El tensor de conductividad térmica tiene nueve entradas, es no singular y simétrico (24), es decir que $\kappa_{ij} = \kappa_{ji}$, por lo que en general sólo seis de sus entradas son independientes. Al ser no singular es posible escribirlo en una representación diagonal, para el índice $i \in \{1, 2, 3\}$ la Ec. (1.20) se convierte en

$$q_i = -\kappa_{ii} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (1.23)$$

En general nos referimos a κ como el escalar que es un tercio de la traza del tensor de entradas

κ_{ij} en su representación diagonal, es decir,

$$\kappa = \frac{1}{3}(\kappa_{11} + \kappa_{22} + \kappa_{33}). \quad (1.24)$$

En el caso de materiales isótropos se observa que $\kappa_{11} = \kappa_{22} = \kappa_{33}$ y la definición de Eq. (1.24) es consistente con el hecho de que la conductividad térmica del medio se convierte en un escalar. En este trabajo usaremos materiales de este tipo.

Dada la homogeneidad de estos sistemas, la Ec. (1.21) se reduce a

$$\kappa = \frac{1}{3}\tau_0 v^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\int_0^{\omega_m} \hbar \omega f_0 D(\omega) d\omega \right), \quad (1.25)$$

el término en paréntesis corresponde a la densidad de energía interna de los fonones por debajo de la energía de Debye (25). La derivada respecto a la temperatura indica que se trata de la función de respuesta que mide la cantidad de calor que debe añadirse al sistema para incrementar su temperatura (26), mejor conocido como calor específico a volumen constante, c_v , de unidades $[\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$. Si sustituimos el término $\tau_0 v$ por el camino libre medio se tiene que

$$\kappa = \frac{1}{3}\ell_{th} v c_v. \quad (1.26)$$

En esta aproximación, la conductividad guarda una dependencia en la temperatura debido a f_0 , aunque es independiente del tamaño del sistema. La evidencia experimental muestra que la conductividad sí depende de las dimensiones del sistema (27).

1.3.1. La ley de Fourier desde la ETB

En la sección anterior usamos la aproximación de tiempo de relajación para expresar el operador de colisiones de la ETB y obtuvimos una expresión de la ley de Fourier (Ec. (1.20)) que para un sistema isótropo tiene la forma

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T, \quad (1.27)$$

ésta involucra al flujo de calor y temperatura. La Ecuación Diferencial Parcial (EDP) que describe el comportamiento de la temperatura se construye con ayuda de la ecuación de conservación de la densidad de energía, $u(\vec{r}, t)$, dada por

$$\nabla \cdot \vec{q}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} u(\vec{r}, t) = s(\vec{r}, t), \quad (1.28)$$

donde s es una fuente de energía térmica. La densidad de energía para los casos en que no hay efectos de convección y radiación, está dada por $u = c_v \rho T(\vec{r}, t)$, con ρ la densidad de masa $[\text{kg m}^{-3}]$.

Calculamos la divergencia de la Ec. (1.27) y sustituimos el término $\nabla \cdot \vec{q}$ con la ley de conservación de la energía (Ec. (1.28)) suponiendo que ρ es constante. De donde se encuentra una ecuación que involucra a la temperatura y no al flujo de calor

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\kappa} s(\vec{r}, t), \quad (1.29)$$

hemos definido la difusividad térmica como $\alpha = \frac{\kappa}{c_v \rho}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], que mide la tasa de calor transferido de una región caliente a una fría. Hasta el momento mencionamos tres parámetros vinculados a la conducción de calor: la conductividad térmica que indica si un material es buen conductor de calor; el calor específico que cuantifica la capacidad del sistema a almacenar energía antes de ocurrir una transición de fase; y la difusividad térmica que está vinculada a la velocidad con la que el sistema realiza el transporte de calor (13).

La Ec. (1.29) es usada como equivalente de la ley de Fourier. Se trata de una EDP de tipo parabólico (28) conocida como ecuación de difusión. La ley de Fourier modela el transporte de fonones como un fenómeno de tipo difusivo, es así que nos referiremos a éste como el *régimen de transporte difusivo*.

Aún sin resolver la ecuación se pueden conocer algunas de sus propiedades. En primer lugar se espera que la influencia de las condiciones iniciales se debilite para $t \gg 0$, consistente con la aproximación de tiempo de relajación de la ETB, pues en el caso en que la función de distribución sólo tenga dependencia en el tiempo se encuentra que $f = f_0 + e^{-t/\tau_0}$. En cambio se espera que el comportamiento de la temperatura T quede mayormente determinado por las condiciones de frontera. Adicionalmente, si la EDP se restringe a describir una región acotada, la temperatura sigue un principio de máximo (29), esto significa que la temperatura alcanzará sus valores máximo y mínimo en el momento inicial o en la frontera del sistema.

La ETB nos permitió construir la ley de Fourier, a continuación la usamos para determinar el número de Knudsen Kn . El valor de este parámetro sirve como criterio para saber si es correcto o no usar la ley de Fourier como modelo de conducción de calor en un sistema.

La perturbación del estado de equilibrio térmico en la aproximación de tiempo de relajación se propuso como $g = -\tau_0 \vec{v} \cdot \nabla_r f_0$, para funcionar como término perturbativo debe ser mucho menor que la distribución del estado de equilibrio, es decir

$$\tau_0 (\vec{v} \cdot \nabla f_0) \ll f_0, \quad (1.30)$$

supusimos que v es la misma en todas direcciones, así que $\vec{v} \cdot \nabla f_0 = v \frac{\partial f_0}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right)$ y reescri-

bimos la condición de la Ec. (1.30) como

$$\ell_{th} \frac{\partial f_0}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \ll f_0. \quad (1.31)$$

Una expresión equivalente es

$$\frac{\ell_{th}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \ll 1. \quad (1.32)$$

Sea L la longitud más pequeña involucrada en las dimensiones del sistema, mejor conocida como *longitud característica del sistema* (30). Las unidades de $\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$ son $[\text{m}^{-1}]$, por lo que el valor máximo de la condición de validez de la aproximación en la Ec. (1.32) es

$$\frac{\ell_{th}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \leq 3 \frac{\ell_{th}}{L} \equiv 3Kn, \quad (1.33)$$

donde definimos el número de Knudsen Kn como la razón del camino libre medio de los fonones sobre la longitud característica del sistema (27). Entonces el fenómeno de conducción de calor es de tipo difusivo si

$$Kn \ll 1. \quad (1.34)$$

Es decir, la condición mínima para poder emplear la ley de Fourier, es que las dimensiones del sistema sean mucho mayores que el camino libre medio de los portadores de calor.

Por ejemplo, para silicio en bulto a temperatura ambiente, el camino libre medio efectivo es del orden de 125 nm (31), si el grosor de la película es de 200 nm estaremos fuera del régimen difusivo. Las películas delgadas tienen grosores que van de los 10 a los 200 nm, por lo que puede ser incorrecto usar la ley de Fourier para modelar la conducción de calor en estos sistemas.

La aproximación de tiempo de relajación que nos permitió obtener la ley de Fourier no es válida para sistemas donde $Kn \simeq 1$ o $Kn \geq 1$. Esto es corroborado experimentalmente en algunos sistemas bidimensionales, a la nanoescala y para perturbaciones térmicas rápidas, donde la conductividad térmica, flujo de calor y temperatura no coinciden con las predicciones hechas con el modelo difusivo (27). En la siguiente sección hacemos una revisión breve de las técnicas experimentales usadas para determinar el camino libre medio y disponer del número de Knudsen como criterio de validez del modelo difusivo.

1.3.2. El camino libre medio

Para que el número de Knudsen sea un criterio útil para determinar en qué régimen de transporte se está trabajando, primero debemos conocer el valor del camino libre medio de los materiales, ℓ_{th} , mejor conocido por su nombre en inglés como mean-free-path (MFP). La magnitud del MFP depende de la temperatura. Para temperaturas bajas los valores de ℓ_{th} pueden alcanzar el orden de

mm, mientras que para temperaturas altas, por ejemplo cercanas a los puntos de fusión, ℓ_{th} puede ser de pocos espacios interatómicos (25). Los métodos experimentales para determinar el camino libre medio son indirectos.

Para sistemas en bulto se mide la conductividad térmica, después este valor experimental es sustituido en la expresión de la conductividad para sistemas isótropos en el régimen difusivo (Ec. (1.26)) y se despeja al camino libre medio, de donde se obtiene que

$$\ell_{th} = 3\kappa/vc_v. \quad (1.35)$$

Además se supone que la velocidad de grupo de los fonones puede aproximarse bien con la velocidad del sonido en el material (25).

Existen diversas técnicas para medir la conductividad térmica en bulto, por ejemplo el método de estado estacionario ¹, en donde se mide la diferencia de temperaturas ΔT que se genera en una muestra una vez que se ha suministrado calor ², es decir, se determina el flujo de calor a través del sistema. Se usa la ley de Fourier para graficar la recta que genera la potencia en función de ΔT y se identifica la pendiente con la conductividad térmica. Existen otros métodos que dependen del tiempo, por ejemplo el de difusividad de flash-láser ³, en donde se irradia una muestra con un láser como fuente de energía y con un detector infrarrojo se construye el perfil de temperatura dependiente del tiempo solución de la Ec. (1.29), usando esta curva se calcula la difusividad térmica α , al sustituir la densidad y calor específico se determina la conductividad (15). En ambos casos el modelo de conducción es la ley de Fourier, por eso se señala la utilidad de estos métodos sólo para sistemas en bulto, cabe decir que tampoco funcionan para temperaturas cercanas al cero absoluto (32).

Otra técnica para determinar la conductividad es el método 3ω propuesto por Cahill y Pohl en 1986 (33) y que a pesar de ser viejo se mantiene como un método muy usado con y sin modificaciones (34). Sobre una muestra se deposita una línea o capa delgada de un metal que funciona como fuente de calor y termómetro, ésta se calienta al hacer pasar una corriente alterna a una frecuencia ω . Asociado al cambio de temperatura en la muestra aparece un cambio en la resistencia del sistema, el cual depende de sus propiedades térmicas, esto se cuantifica a través de la medición de la oscilación del voltaje de salida de frecuencia 3ω , de ahí el nombre del método. La conductividad térmica de la muestra se determina como la pendiente de la curva de calibración de la temperatura como función

¹Mejor conocido por su nombre en inglés como *steady-state method*.

²No confundir la diferencia de temperatura ΔT con el operador laplaciano ∇^2 que suele denotarse también con la delta mayúscula.

³Mejor conocido por su nombre en inglés como *laser flash-diffusivity*.

de la resistencia (33, 35). Se ha hecho énfasis en esta técnica porque es mayormente aplicada a películas delgadas, sistemas multicapa de películas delgadas y sistemas en nanoescala, y en menor medida para sistemas en bulto.

Los resultados del método 3ω muestran que para películas delgadas la conductividad térmica transversal y perpendicular al plano difieren entre sí, y respecto al valor en bulto (31). Este método emplea a la ley de Fourier como modelo de conducción y aún así predice valores diferenciados entre sistemas en bulto y miniaturizados, esto radica en el camino libre medio. En la expresión de la conductividad usada en la ley de Fourier, $\kappa = \ell_{th} v c_v / 3$, el camino libre medio cambia al reducir el tamaño del sistema, ya que en el proceso de transporte de energía los fonones ven modificada la probabilidad de chocar con las fronteras y defectos del sistema, a lo que se le conoce como *efectos clásicos de tamaño* (34). Una de las consecuencias de la reducción del tamaño del sistema es que la conductividad térmica es dependiente del tamaño del mismo (32, 36).

Sin embargo, los efectos de tamaño no siempre pueden modelarse bajo el régimen de transporte difusivo porque el flujo de calor deja de ser proporcional al gradiente de temperatura, en su lugar depende de la distribución de temperatura y se pasa a un régimen de transporte no-local (37).

Un método para identificar el valor del MFP consiste en analizar el umbral de validez del transporte difusivo a través de la ruptura de la condición que da el número de Knudsen, $Kn \ll 1$. Se observa que para sistemas con el MFP, o una distribución de éste, mayor que la longitud característica del sistema se exhiben flujos de calor fuertemente inhibidos en comparación a las predicciones de la ley de Fourier (38). El valor del MFP se obtiene al identificar una transición de la conductividad térmica efectiva del sistema entre la predicción difusiva y el régimen de transporte no-difusivo, siendo la longitud característica del sistema el parámetro que se varía. Se usa la técnica de la red térmica transitoria ¹, en la cual se genera un patrón de interferencia de dos láseres sobre la superficie de una muestra, el periodo del patrón es L . La absorción de la luz induce un perfil de temperatura (conocido por el anglicismo *grating temperature*) cuyo decaimiento es exponencial y es monitoreado con un haz láser actuando como sonda, correspondiente al estado transitorio del sistema ($t \gg 0$). De la tasa de decaimiento de la curva de temperatura, que depende de L y la conductividad térmica, se extrae el valor de ésta última. El periodo L es la longitud característica del sistema y a través del ángulo entre los láseres se modifica su tamaño (39).

Esta técnica experimental demuestra que al reducir las dimensiones del sistema, el modelo de conducción de calor difusivo falla, aunque la expresión para la conductividad térmica de la Ec. (1.21) puede usarse con un factor de corrección que depende del camino libre medio. Esto es resultado de que

¹Traducción de *transient thermal grating*.

la transición entre el transporte difusivo y no-difusivo es suave, también a que los fonones describen una distribución del MFP¹. Aunque hasta este momento hemos despreciado este hecho pues se ha supuesto que v se aproxima bien con la velocidad del sonido en el material. Esta aproximación se conoce como modelo de medio-gris (40) y que al reducir la longitud característica del sistema, los valores del camino libre medio mayores a L son más relevantes en el transporte de energía.

En Chen (1996) (41), se expone la necesidad de examinar la aplicabilidad de la ley de Fourier en la vecindad de una nanopartícula (NP), ya que el MFP de los portadores de calor alcanza valores mayores a los del radio de las nanopartículas (refiriéndose al caso esférico). La consecuencia de esto es que disminuye la tasa de colisiones alrededor de la NP, lo que conduce a un tipo de transporte de energía no-local y fuera de equilibrio cerca de la misma. Para el análisis resuelve la ETB en la aproximación de tiempo de relajación para la intensidad total de los fonones definida como

$$I = \sum_p \int v f \hbar \omega D(\omega) / 4\pi d\omega,$$

la cual toma la contribución sobre todas la polarizaciones p y frecuencias ω del flujo de energía que portan los fonones por unidad de tiempo por unidad de área (42, 43). Se usa la intensidad de los fonones porque establecen una analogía entre los fotones y los fonones, similar a la propuesta de A. Majumdar (44). Observan que al disminuir las dimensiones del sistema, no es posible definir un gradiente de temperatura, así que el flujo de calor que reestablece el equilibrio térmico se modela como la diferencia de potencias radiadas por las fronteras del sistema, comportándose éstas como cuerpos negros descritos con la ley de Stefan-Boltzmann, es decir, proporcional a la cuarta potencia de sus temperaturas. Este límite se conoce como límite de Casimir, tal que los fonones sólo colisionan con las fronteras del sistema y no entre ellos. En el caso de radiación de fotones, este régimen se identifica con un sistema ópticamente delgado o transparente, mientras que el transporte difusivo de fonones se identifica con el de un sistema ópticamente grueso u opaco en el caso de fotones.

Chen (41) resuelve la ETB para la intensidad de fonones con la suposición de que se comportan como fotones de un sistema ópticamente delgado, determina el flujo de calor y lo compara con la ley de Fourier para una NP esférica tipo cuerpo negro que actúa como emisora de calor. Encuentra que el error porcentual entre lo predicho por la ley de Fourier y la ETB en el límite de Casimir es aceptable (menor al 5 por ciento) para $r/\ell_{th} > 21$, donde r es el radio de la NP. De la mano de la discrepancia en los flujos de calor, la conductividad térmica de ambos modelos difiere. Además de cuantificar el error, este autor señala que una diferencia entre los modelos es que en la ETB

¹En el flujo de calor de la Ec. (1.17), la velocidad de grupo de los fonones es dependiente de la frecuencia ω asociada a la contribución energética de cada estado fonónico. Esta dependencia la hereda el camino libre medio y en lugar de ser un valor constante debe notarse que se trata de una distribución de los posibles valores del MFP, es decir que $\ell_{th} = \ell_{th}(\omega)$.

aparece una discontinuidad en la temperatura a lo largo de la frontera, término que se conoce como Resistencia Térmica de Frontera o Resistencia de Kapitza, que retomamos más adelante (42). Lo que resaltamos de este trabajo es que muestra que la ley de Fourier para NP esféricas tiene como límite de validez números de Knudsen tales que $Kn \leq 1/21 \sim 0.05$, que es una cuantificación del criterio de validez del régimen de transporte difusivo que expusimos como $Kn \ll 1$ (Ec. (1.34)), ésta es una condición necesaria y más adelante veremos que no de suficiencia.

Nuestra revisión de técnicas experimentales para calcular el camino libre medio, revela que la ley de Fourier es confiable como modelo de conducción de calor siempre que la longitud característica del sistema sea mucho mayor que el camino libre medio de los portadores de calor, no especifican la proporción que deben guardar entre sí, salvo el trabajo de Chen (41) y que sólo sirve para una configuración particular. En resumen, se mantiene la imprecisión del criterio de validez de la ley de Fourier dado por $Kn \ll 1$. No obstante, esta sección pretende hacer evidente la necesidad de construir una teoría del calor que conecte la escala nano y microscópica con la macroscópica, a este puente le llamamos régimen *mesoscópico*.

1.3.3. Las condiciones de validez del modelo difusivo

El modelo difusivo para la conducción de calor se postula bajo la suposición de que los sistemas bajo estudio son medios continuos, esto significa que cualquier volumen escogido es lo suficientemente grande para contener toda la información del sistema (45), lo que se traduce en la restricción a números de Knudsen pequeños, $Kn \ll 1$. Esta es una condición de necesidad y no de suficiencia para la validez de la ley de Fourier.

Retomemos la aproximación de tiempo de relajación que usamos para resolver la ETB y construir la ley de Fourier. En esta aproximación se supuso que $\tau_0(\vec{v} \cdot \nabla f_0) \ll f_0$ (Ec. (1.30)), que se puede reescribir como

$$\sum_{j=1}^3 \tau_0 \frac{dx_j}{dt} \left(\frac{\partial f_0}{\partial x_j} \frac{1}{f_0} \right) \ll 1. \quad (1.36)$$

Denotamos por t^* al tiempo más corto involucrado en el proceso de conducción de calor, entonces el término que determina esta desigualdad es proporcional a $1/t^*$. El valor más grande que puede alcanzar la expresión es

$$\frac{\tau_0}{t^*} \ll 1, \quad (1.37)$$

y es otra condición necesaria para que funcione la aproximación que nos permitió construir la ley de Fourier.

La identificación del tiempo característico t^* de un proceso de conducción es menos intuitiva que la identificación de la longitud característica de un sistema. Por ejemplo, los láseres pulsados intensifican su energía respecto a los láseres funcionando en modo continuo, si se usa un láser de pulsos ultracortos sobre una muestra tal que se induce un perfil de temperatura, similar a la técnica de la red térmica transitoria, el tiempo característico del sistema es la duración del pulso, para la categoría de pulsos ultra-cortos es del orden de $t^* \sim 10^{-12}$ s.

Hasta este momento no hemos dado valores aproximados del tiempo de relajación (τ_0) que se usa en la aproximación de la ETB. Reanudemos la exposición sobre las interacciones que tienen los fonones en el proceso de transporte de calor, dijimos que pueden colisionar entre ellos en forma elástica e inelástica, con las fronteras y defectos del sistema. Las interacciones se clasifican entre las que conservan el momento y las que no, y reciben el nombre de procesos Normales y Umklapp, respectivamente (19). El predominio de uno u otro tipo de interacción modifica las propiedades térmicas del sistema, cada tipo de interacción se caracteriza por su propio tiempo de relajación, τ_N , para procesos de tipo Normal y, τ_U , para procesos de tipo Umklapp. Con ellos se define el tiempo de relajación combinado τ_c y que aquí hemos identificado como τ_0 , dado por $\tau_c^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1}$ (46). En (19) determinan los tiempos de relajación de cada proceso para algunos materiales, para muestras de Germanio a 100 K reportan que $\tau_0 \sim 1.7 \times 10^{-10}$ s.

Una técnica experimental que trabaja con láseres pulsados es la espectroscopía de rompimiento inducido por ablación láser (47) mejor conocida como LIBS¹, consiste en enfocar un haz láser sobre la superficie de una muestra, la alta concentración de energía vaporiza una pequeña porción de ésta formando un plasma. La radiación emitida por el plasma es la señal espectroscópica que se analiza para determinar las componentes del sistema. Una de las formas más accesibles de practicar esta técnica es con láseres pulsados no tan cortos, por ejemplo de 100 ns ($\sim 10^{-7}$ s). Imaginemos una configuración en la que se ablaciona germanio con este láser pulsado, tal que se genera un cráter sobre la muestra cuyo radio es del orden de μm , el proceso de conducción de calor en los alrededores del cráter se caracteriza por tener $T \gg 0$ K, $Kn \ll 1$ y $\tau_0/t^* \sim 0.001 \ll 1$. Es un ejemplo que cumple con las condiciones necesarias para la aplicabilidad de la ley de Fourier, aunque aparente ser un fenómeno frío, pequeño y rápido.

El avance constante en el diseño y fabricación de láseres empuja al uso de aquellos cuyos pulsos sean cada vez más cortos, en mayor medida usan los de pulsos ultra cortos, que corresponden a ps (10^{-12} s). Para nuestra configuración imaginaria resulta en $\tau_0/t^* > 1$ y no es posible usar la ley de Fourier. Esto empeora si se usan los avances tecnológicos más recientes como la ablación y daño

¹Acrónimo de Laser Induced Breakdown Spectroscopy.

inducido por láser (48) o LIDA¹ que usa pulsos de femtosegundos, aunque no tiene como principal objetivo el análisis espectroscópico, ofrece oportunidades para el estudio de la interacción láser-sólido y se empleó por primera vez en muestras de Germanio.

Resumimos esta sección con la idea de que la ley de Fourier, o régimen difusivo de transporte de calor, puede emplearse como modelo de conducción de calor en sistemas donde los portadores son mayoritariamente fonones bajo tres condiciones necesarias y suficientes: (i) temperaturas lejanas del cero absoluto, consecuencia de la aproximación semi-clásica que hacemos al usar la Ecuación de Transporte de Boltzmann; (ii) números de Knudsen pequeños ($Kn \ll 1$), consecuencia de la hipótesis de medio continuo; y (iii) se trata de fenómenos *lentos* donde $\tau_0/t^* \ll 1$, consecuencia de la aproximación de tiempo de relajación de la ETB.

1.4. Regímenes de transporte de calor

Hasta donde hemos revisado se tienen tres condiciones necesarias para la validez de la ley de Fourier: $Kn \ll 1$ (en el espacio), $\tau_0/t^* \ll 1$ (en el tiempo) y $T \gg 0$ K (en la temperatura). El rompimiento de alguna de estas condiciones nos lleva a mecanismos de transporte de calor que difieren del difusivo. En este trabajo vamos a considerar únicamente los dos primeros casos.

En la primera sección del trabajo (capítulo 2) consideramos sistemas inhomogéneos que respetan las tres condiciones del régimen difusivo, trabajamos con sistemas compuestos de dos fases de geometría específica, una actuando como medio hospedero y la otra como inclusiones, determinamos su conductividad térmica efectiva a través de la construcción de una técnica de homogeneización de tipo Maxwell-Garnett, que se caracteriza por depender de la forma de las inhomogeneidades y su fracción relativa. En el capítulo 3 romperemos la segunda condición del régimen de transporte difusivo y suponemos que $\tau_0/t^* \geq 1$, dando pie al estudio de fenómenos rápidos de conducción de calor; usamos la ecuación de Cattaneo-Vernotte como modelo de conducción y hacemos un estudio minucioso de sus soluciones y su identificación con *ondas térmicas*. Finalmente hallamos sus soluciones para un sistema tipo espejo de Bragg (capítulo 4) y un sistema que emplea el calentamiento fototérmico por una esfera metálica en un medio de tipo no-Fourier (capítulo 5). En el capítulo 6 rompemos la primera y segunda condición del régimen difusivo, lo que nos dará entrada al estudio de la ecuación de Guyer-Krumhanls y su relación con la Termodinámica Irreversible Extendida.

¹Acrónimo de Laser-Induced Damage and Ablation.

Capítulo 2

Teoría de medio efectivo tipo Maxwell Garnett

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera desarrollamos un método para obtener la conductividad térmica efectiva κ_e de un sistema compuesto bifásico, con dependencia en la fracción de llenado y la forma de los componentes. El método que construimos nos permite obtener una generalización de la fórmula de Maxwell-Garnett para inclusiones esféricas y elipsoidales, en nuestro caso la extendemos a cilindros y cilindros de sección transversal elíptica. En la segunda parte del capítulo modificamos nuestro propio método para poder determinar la conductividad efectiva de sistemas con inclusiones toroidales, logrando una fórmula para κ_e cuya dependencia es en la fracción de llenado de superficie y el factor de forma asociado a toroides.

2.1. Teoría de medio efectivo y sistemas compuestos

Los sistemas compuestos son materiales que tienen inhomogeneidades de longitud característica mucho mayor que la escala atómica (49), no se trata de compuestos en el sentido químico. La condición en el tamaño permite la descripción clásica de los materiales. Se trata de sistemas que a nivel macroscópico se pueden tratar como homogéneos y con propiedades físicas efectivas que se determinan a partir de las propiedades de sus componentes. En el contexto de la conducción de calor, la elección y manufactura de materiales compuestos posibilita el manejo del transporte de energía térmica.

La teoría de medio efectivo (TME) describe las propiedades físicas promedio de un medio compuesto, predicciones que son aceptables respecto a los valores experimentales. La estimación de las propiedades efectivas tiene dependencia en las fracciones relativas y las propiedades de los componentes (50). En este trabajo desarrollamos el caso de conducción de calor con el objetivo de calcular la conductividad térmica efectiva, κ_e , de sistemas heterogéneos bifásicos, es decir, de dos componentes.

Las ecuaciones constitutivas establecen la relación que guardan dos cantidades físicas, una de ellas el estímulo aplicado al sistema, y la otra, la respuesta del sistema al estímulo. Para conocer la conductividad efectiva de sistemas compuestos partimos de que se trata de un problema independiente del tiempo y que satisface que $Kn \ll 1$. La ecuación constitutiva es la ley de Fourier,

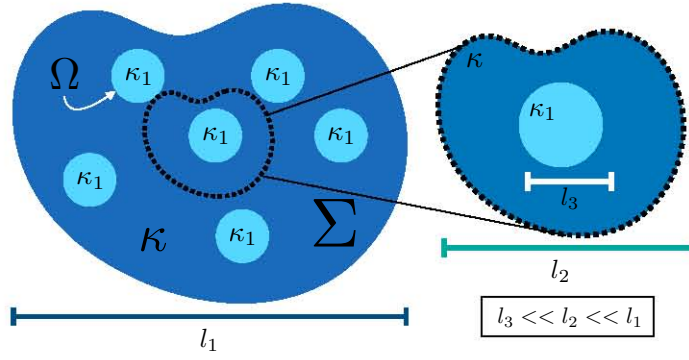


Figura 2.1: Diagrama de medio compuesto bifásico. El sistema puede verse como uno homogéneo para l_1 , la condición de homogeneización se satisface en l_2 y las inclusiones o heterogeneidades son notorias para la escala l_3 . Tal que se cumple que $l_3 \ll l_2 \ll l_1$.

$\vec{q}(\vec{r}) = -\kappa \nabla T(\vec{r})$, además se satisface la ecuación de conservación de la energía térmica, independiente del tiempo y sin fuentes, $\nabla \cdot \vec{q}(\vec{r}) = 0$. Usaremos la definición de la intensidad del campo de temperatura dada por $\vec{E} = -\nabla T(\vec{r})$.

La Figura 2.1 muestra el diagrama del compuesto bifásico. Se trata de un material que actúa como matriz de conductividad térmica κ , volumen V , y que cubre una región $\Sigma \in \mathbb{R}^3$; embebidas en esta matriz hay N inclusiones, o heterogeneidades, que no se traslapan, con una geometría definida, cada una con conductividad térmica κ_1 , de volumen v y ocupando una región $\Omega \in \mathbb{R}^3$. El sistema compuesto se ve como un sistema homogéneo para la longitud l_1 y satisface la relación constitutiva $\vec{q}_e = \kappa_e \vec{E}_e$. Para cada inclusión, en longitudes comparables a l_3 , se satisface $\vec{q} = \kappa_1 \vec{E}$. La conexión entre ambas escalas ocurre en la longitud l_2 , donde elementos de volumen del orden de l_2^3 satisfacen que

$$\langle \vec{q} \rangle = \kappa_e \langle \vec{E} \rangle, \quad (2.1)$$

donde $\langle \cdot \rangle$ indica el promedio espacial, que se calcula con ayuda de la distribución de inclusiones en la matriz. Para que estas suposiciones sean válidas es necesario que cada escala esté bien diferenciada una de otra, es decir que $l_3 \ll l_2 \ll l_1$ (49). La Ec. (2.1) es el método formal de homogeneización, el procedimiento para desacoplar esta ecuación define los diferentes métodos de homogeneización. En este trabajo desarrollamos uno de tipo autoconsistente conocido como TME de Maxwell-Garnett.

2.1.1. Aplicación de la teoría de campo medio

La teoría de campo medio se usa para encontrar soluciones a modelos que describen la interacción de muchos cuerpos, los reduce a un sistema más simple que se aproxima con el promedio de los grados de libertad del sistema original. Esta teoría tiene el efecto de reducir el problema de muchos cuerpos

interactuando, al problema de un cuerpo bajo una interacción efectiva. Afirma Kadanoff (2009) que la teoría de campo medio “ofrece una respuesta parcial y parcialmente imprecisa” (51). En nuestro caso, el problema de N cuerpos interactuando es el de N inclusiones en un medio homogéneo, para reducir al problema de una inclusión que está embebida en un medio efectivo, planteamos las hipótesis de campo medio siguientes:

1. Todas las inclusiones son estadísticamente equivalentes, es decir, su distribución en el interior de la matriz es uniforme.
2. Todas las inclusiones son estadísticamente independientes, es decir, no hay contacto térmico entre ellas.

La ecuación constitutiva que gobierna el problema es $\langle \vec{q} \rangle = \kappa_e \langle \vec{E} \rangle$, con la condición de que $\nabla \cdot \langle \vec{q} \rangle = 0$. Por tanto se satisface que $\nabla \cdot (\kappa_e \langle \nabla T \rangle) = 0$. La conductividad efectiva corresponde al sistema homogeneizado y es independiente de la posición, encontramos entonces que la ecuación a resolver es

$$\nabla \cdot \langle \nabla T \rangle = 0. \quad (2.2)$$

Calculamos el valor promedio o valor esperado de ∇T sobre la distribución de inclusiones en el sistema completo, es decir

$$\langle \nabla T \rangle = \sum_{i=1}^N \vec{E}_i p_i,$$

donde \vec{E}_i es la intensidad del campo de temperatura en una vecindad de radio l_2 de la i -ésima inclusión, mientras que p_i es la probabilidad de que la i -ésima inclusión se encuentre en la posición \vec{r} . En principio ambas cantidades son desconocidas, pero las hipótesis de campo medio nos permiten determinarlas. La primera hipótesis dice que la distribución de inclusiones es uniforme, por lo que $p_i = v/V$ para todo i . La segunda hipótesis dice que no hay interacción entre las inclusiones, por lo que cada \vec{E}_i es independiente del efecto de otras intensidades, lo que resulta en

$$\nabla \cdot \langle \nabla T \rangle = \left(N \frac{v}{V} \right) \nabla^2 T(\vec{r}) = 0. \quad (2.3)$$

En resumen, las hipótesis de campo medio nos permiten resolver el problema de conducción de calor para una sola inclusión arbitraria, y el sistema de N inclusiones se resuelve al sumar N veces la solución de esta inclusión aislada. Obtenemos la conductividad efectiva de las condiciones de frontera, como veremos en la siguiente sección.

2.1.2. Procedimiento general para la homogeneización

En esta sección desarrollamos un procedimiento para encontrar κ_e para inclusiones de geometría arbitraria a partir de la solución de $\nabla^2 T = 0$. A las soluciones fuera del volumen ocupado por las inclusiones las denotamos con $T_>$, mientras que a las soluciones en el interior del volumen ocupado por las inclusiones con $T_<$.

Dependiendo de la forma de las inclusiones escogemos el sistema coordenado apropiado para escribir $\vec{r} = \vec{r}(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \mathcal{Q}_3)$, donde $\mathcal{Q}_i = \mathcal{Q}_i(x = x_1, y = x_2, z = x_3)$ e $i \in \{1, 2, 3\}$. Los factores de escala asociados son $h_i = |\partial\vec{r}/\partial\mathcal{Q}_i|$ y existe una transformación entre la base canónica $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ y las coordenadas $(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \mathcal{Q}_3)$. En el caso esférico, por ejemplo, $(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \mathcal{Q}_3) = (r, \theta, \varphi)$.

Los pasos que seguimos son los siguientes:

Paso 1. La matriz. Suponemos que es conocida la solución a la ecuación de Laplace en un medio homogéneo con la geometría escogida. La denotamos por $T_0(\vec{r})$. Si hay un flujo de calor pasando por el sistema en la dirección \hat{e}_r dado por $\vec{q}_0 = q_0\hat{e}_r$, la ecuación constitutiva establece que $T_0 = -\frac{q_0}{\kappa}(\hat{e}_r \cdot \vec{r})$.

Paso 2. La inclusión aislada. Aproximamos la presencia de la inclusión embebida en la matriz como una perturbación a primer orden de la solución T_0 . La escribimos como $T_> = T_i$, dada por

$$T_i(\vec{r}) = T_0(\vec{r}) (A_1 + A_2 F(\mathcal{Q}_1)), \quad (2.4)$$

donde A_1 y A_2 son constantes y la función perturbativa es $F(\mathcal{Q}_1)$, que depende de una sola coordenada. El método que proponemos imita el procedimiento que se usa en el problema de determinar el potencial electromagnético de un eliposoide inmerso en un campo eléctrico (52).

La ecuación de Laplace se convierte en

$$\nabla^2 T_i = \nabla^2 T_0 (A_1 + A_2 F) + 2A_2 \nabla T_0 \cdot \nabla F + A_2 T_0 \nabla^2 F = 0, \quad (2.5)$$

el primer término se anula. Y la ecuación se reescribe como

$$2\nabla T_0(\vec{r}) \cdot \nabla F(\mathcal{Q}_1) + T_0(\vec{r}) \nabla^2 F(\mathcal{Q}_1) = 0. \quad (2.6)$$

Para escribir de forma explícita la Ec. (2.6) consideremos

$$\vec{a}_i = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij} \hat{e}_j,$$

con

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{h_i} \frac{\partial x_j}{\partial \mathcal{Q}_i}.$$

Con esto escribimos el gradiente y laplaciano de una función con dependencia en las coordenadas

generales Q_i , dados por

$$\nabla\psi = \sum_{i=1}^3 \frac{\vec{a}_i}{h_i} \frac{\partial\psi}{\partial Q_i} \quad (2.7)$$

y

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial Q_i} \left(\frac{1}{h_i^2} \prod_{j=1}^3 h_j \frac{\partial\psi}{\partial Q_i} \right). \quad (2.8)$$

Del paso 1, recordamos que $T_0 = -\frac{q_0}{\kappa}(\vec{r} \cdot \hat{e}_r)$ y $\nabla T_0 = -\frac{q_0}{\kappa}\hat{e}_r$ para $r \in \{1, 2, 3\}$. Sustituyamos las Ecs. (2.7) y (2.8) para F en la Ec. (2.6), de donde se obtiene una ecuación diferencial ordinaria para la función perturbativa $F(Q_1)$, que no depende de la magnitud del flujo, dada por

$$\frac{x_r}{h_1^2} \frac{d^2 F}{dQ_1^2} + \frac{dF}{dQ_1} \left(\frac{2}{h_1^2} \frac{\partial x_r}{\partial Q_1} + \frac{x_r}{h_1 h_2 h_3} \frac{\partial}{\partial Q_1} (h_2 h_3 / h_1) \right) = 0. \quad (2.9)$$

A distancias similares a l_1 el sistema se ve como uno homogéneo, por tanto se debe cumplir que para $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ la función perturbativa es nula.

Dentro de la inclusión el sistema es homogéneo y se satisface la solución $T_{<} = A_3 T_0$, donde A_3 es una constante que se obtiene a partir de las condiciones de frontera.

Paso 3. Superposición. Tenemos más de una región y eso nos obliga a imponer condiciones de frontera entre cambio de dominios. Cada inclusión ocupa una región $\Omega \in \mathbb{R}^3$, en particular lo hace la inclusión que hemos fijado. Su superficie o frontera se denota con $\partial\Omega$. La matriz ocupa la región Σ de frontera $\partial\Sigma$. Suponemos que entre la matriz y la inclusión existe contacto térmico perfecto, es decir que la temperatura y el flujo de calor son continuos a lo largo de la frontera. Establecemos entonces que

1. $T_{>}|_{\partial\Omega^+} = T_{<}|_{\partial\Omega^-}$
2. $\kappa \frac{\partial T_{>}}{\partial n}|_{\partial\Omega^+} = \kappa_1 \frac{\partial T_{<}}{\partial n}|_{\partial\Omega^-}$,

donde $\frac{\partial}{\partial n}$ indica la derivada direccional, y los subíndices + o - indican si la evaluación es hecha por fuera o por dentro de la frontera definida por la inclusión. Ahora buscamos dejar a $T_{>}$ y $T_{<}$ como dependientes de una sola constante, A_1 .

De las condiciones (1) y (2) se encuentra que los coeficientes A_1, A_2 y A_3 cumplen que

$$A_1 + A_2 F|_{\partial\Omega} = A_3 \quad (2.10)$$

y

$$\kappa_1 A_3 \frac{\partial T_0}{\partial n}|_{\partial\Omega} = \kappa \frac{\partial T_0}{\partial n}|_{\partial\Omega} (A_1 + A_2 F)|_{\partial\Omega} + \kappa T_0|_{\partial\Omega} A_2 \frac{dF}{dQ_1}|_{\partial\Omega}, \quad (2.11)$$

de las Ecs.(2.10)-(2.11) tenemos que

$$A_2 = A_1 \frac{\kappa - \kappa_1}{(\kappa_1 - \kappa)F|_{\partial\Omega} - \kappa \left(\frac{\partial L n T_0}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} \right)^{-1} \frac{dF}{dQ_1} \Big|_{\partial\Omega}}. \quad (2.12)$$

Reescribimos la solución alrededor de la inclusión dada por $T_{>}$ en términos de A_1 como

$$T_{>} = T_0 A_1 \left(1 + \frac{\kappa - \kappa_1}{(\kappa_1 - \kappa)F|_{\partial\Omega} - \kappa \left(\frac{\partial L n T_0}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} \right)^{-1} \frac{dF}{dQ_1} \Big|_{\partial\Omega}} F(Q_1) \right). \quad (2.13)$$

La segunda hipótesis de campo medio nos permite escribir la solución para las N inclusiones como la superposición de cada una de las soluciones $T_{>}$. De modo que

$$T(\vec{r}) = T_0 A_1 \left(1 + N \frac{\kappa - \kappa_1}{(\kappa_1 - \kappa)F|_{\partial\Omega} - \kappa \left(\frac{\partial L n T_0}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} \right)^{-1} \frac{dF}{dQ_1} \Big|_{\partial\Omega}} F(Q_1) \right). \quad (2.14)$$

Paso 4. Homogeneización. Este es el paso de autoconsistencia. Vemos al sistema como una inclusión hecha del material efectivo con conductividad térmica κ_e , que a su vez está embebido en un medio homogéneo de conductividad κ . Debido al cambio de dominio debemos imponer condiciones de frontera en la superficie de la inclusión *efectiva*, fijadas como

1. $T_{>}|_{\partial\Sigma^+} = T_{<}|_{\partial\Sigma^-}$
2. $\kappa \frac{\partial T_{>}}{\partial n} \Big|_{\partial\Sigma^+} = \kappa_e \frac{\partial T_{<}}{\partial n} \Big|_{\partial\Sigma^-}$.

Con el paso de autoconsistencia identificamos que sobre la superficie de la inclusión efectiva, la solución que resulta de la superposición (Ec. (2.14)) y la solución que se obtiene de las condiciones de frontera de arriba, son iguales. De lo que obtenemos

$$N \left(\frac{\frac{\partial L n T_0}{\partial n}}{\frac{dF}{dQ_1}} \right)_{\partial\Omega} \left(\frac{\frac{dF}{dQ_1}}{\frac{\partial L n T_0}{\partial n}} \right)_{\partial\Sigma} \frac{\kappa - \kappa_1}{(\kappa_1 - \kappa) \frac{\partial L n T_0}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} \frac{dL n F}{dQ_1} \Big|_{\partial\Omega}^{-1} - \kappa} = \frac{\kappa - \kappa_e}{(\kappa_e - \kappa) \frac{\partial L n T_0}{\partial n} \Big|_{\partial\Sigma} \frac{dL n F}{dQ_1} \Big|_{\partial\Sigma}^{-1} - \kappa}. \quad (2.15)$$

Definimos el término $L^{(r)}$ como

$$L^{(r)} = - \left(\frac{\partial L n T_0}{\partial n} \left(\frac{dL n F}{dQ_1} \right)^{-1} \right)_{\partial\Omega}, \quad (2.16)$$

el cual identificamos con un factor de forma en la dirección r . La dirección r aparece de forma implícita en T_0 , ya que ésta depende de la dirección en la que se ha aplicado el flujo de calor. Notamos que la evaluación se hace sobre la superficie de la inclusión ($\partial\Omega$). Hemos suprimido la

evaluación sobre la superficie del sistema ($\partial\Sigma$) porque suponemos que éste es lo suficientemente grande como para que no sea relevante su forma, podamos identificarlo con una figura similar y así se satisface que $L_\Sigma = L_\Omega$. Para las direcciones de la base canónica $r \in \{1, 2, 3\}$, los factores de forma satisfacen una relación de cerradura, y que puede demostrarse en cada geometría, dada por

$$L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} = 1. \quad (2.17)$$

Definimos la fracción de volumen o fracción de llenado como

$$f = \left(\frac{\frac{\partial L n T_0}{\partial n}}{\frac{dF}{dQ_1}} \right)_{\partial\Omega} \left(\frac{\frac{dF}{dQ_1}}{\frac{\partial L n T_0}{\partial n}} \right)_{\partial\Sigma}. \quad (2.18)$$

Al especificar la geometría de las inclusiones encontramos que f es el cociente del volumen ocupado por las inclusiones sobre el volumen del sistema, tal que $f \in [0, 1]$.

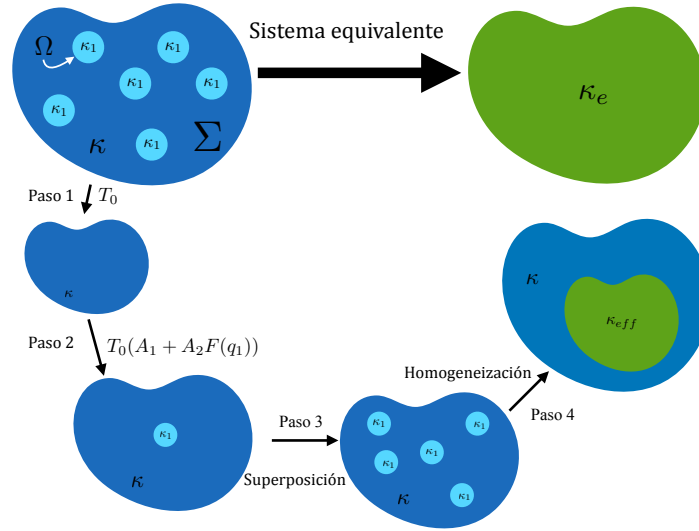


Figura 2.2: Pasos del procedimiento de homogeneización de tipo Maxwell-Garnett para determinar la conductividad térmica efectiva κ_e de un sistema compuesto.

Con las definiciones de las Ecs. (2.16)-(2.18) reescribimos la Ec. (2.15). Se trata de una expresión implícita para la conductividad térmica efectiva en la dirección r , dada por

$$\frac{\kappa_e^{(r)} - \kappa}{\kappa + L^{(r)}(\kappa_e^{(r)} - \kappa)} = f \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa + L^{(r)}(\kappa_1 - \kappa)}. \quad (2.19)$$

La Ec. (2.19) es la expresión de la conductividad térmica efectiva tipo Maxwell-Garnett para sistemas donde la función perturbativa del sistema depende de una sola coordenada. En la Figura 2.2 mostramos el esquema de la secuencia de pasos para la homogeneización del sistema. En la siguiente sección abordamos los casos de estudio donde es posible emplear este método.

2.2. Casos de estudio

En esta sección ejemplificamos el uso de la Ec. (2.19), que depende de los factores de forma y fracción de llenado generales asociados a la geometría del sistema. Comenzamos con el caso de inclusiones esféricas, de donde recuperamos la expresión de Clausius-Mossotti también conocida como de Maxwell-Garnett. Seguimos con el caso de inclusiones elipsoidales que nos permite definir el factor de depolarización que se usa en electromagnetismo, un caso límite nos lleva a cilindros de sección transversal circular. El último caso es de cilindros de sección transversal elíptica.

Inclusiones esféricas

Iniciamos con el caso más simple, suponemos que hay N inclusiones esféricas de radio a embebidas en un medio que podemos suponer esférico con radio A , tal que $a \ll A$. El sistema coordenado apropiado son las coordenadas esféricas (53), de donde $Q_1 = r$, $\partial/\partial n = \partial/\partial r$ y cualquier dirección en la que apliquemos el flujo de calor es equilavente.

Substituimos en la ecuación que satisface la función perturbativa (Ec. (2.9)) y obtenemos

$$r \frac{d^2 F}{dr^2} + 4 \frac{dF}{dr} = 0, \quad (2.20)$$

después de integrar dos veces tenemos que $F = -\frac{1}{3}r^{-3}$, mientras que $T_0 = -\frac{q_0}{\kappa}r \sin \theta \cos \varphi$. Con estas funciones determinamos la fracción de llenado (Ec. (2.18)) dada por

$$f = N \frac{a^3}{A^3} = N \frac{4/3\pi a^3}{4/3\pi A^3} = N \frac{v}{V}, \quad (2.21)$$

y el factor de forma (Ec. (2.16)) es independiente de la dirección, dado por

$$L = 1/3. \quad (2.22)$$

Con ambas cantidades encontramos que la ecuación para la conductividad efectiva es

$$\frac{\kappa_e - \kappa}{2\kappa + \kappa_e} = f \frac{\kappa_1 - \kappa}{2\kappa + \kappa_1}, \quad (2.23)$$

mejor conocida como relación de Clausius-Mossotti o de Maxwell-Garnett esférico (50). Esta fórmula suele construirse como una relación entre las propiedades microscópicas con las macroscópicas del sistema, en el caso electromagnético se trata de la polarizabilidad molecular con la constante dieléctrica para suspensiones de esferas metálicas.

Los valores que puede tomar la conductividad efectiva varían dentro de dos cotas que se conocen como de Hashin-Shtrikman (50) y que se derivan a través de un método variacional. Para inclusiones

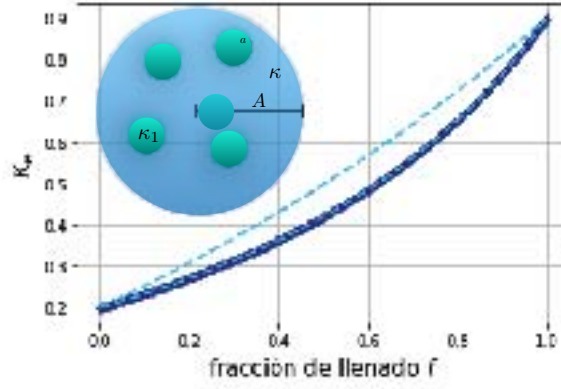


Figura 2.3: Conductividad térmica efectiva tipo MG dependiente de la fracción de llenado (línea sólida) para un sistema con inclusiones esféricas de radio a y $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, y matriz de longitud característica A tal que $a \ll A$, con $\kappa = 0.198$ W/mK. Las líneas punteadas corresponden a las cotas máxima y mínima de Hashin-Shtrikman para la conductividad del medio compuesto.

esféricas se tiene que

$$\left(\kappa + \frac{\kappa f}{\frac{\kappa}{\kappa_1 - \kappa} + \frac{(1-f)}{3}} \right) = \kappa_{min} < \kappa_e < \kappa_{max} = \left(\kappa_1 + \frac{\kappa(1-f)}{\frac{\kappa_1}{\kappa - \kappa_1} + \frac{f}{3}} \right). \quad (2.24)$$

Notamos que para este caso la cota inferior coincide con la conductividad efectiva tipo MG

$$\kappa_{min} = \kappa_e = \kappa \frac{\kappa + (\kappa_1 - \kappa) \left(\frac{1}{3}(1-f) + f \right)}{\kappa + \frac{1}{3}(1-f)(\kappa_1 - \kappa)}. \quad (2.25)$$

En la Figura 2.3 mostramos cómo se usa la expresión de la conductividad térmica efectiva como función de la fracción de llenado para el caso esférico. Las inclusiones esféricas de radio a están hechas de silicio con conductividad térmica $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, mientras que la matriz tiene conductividad $\kappa = 0.198$ W/mK. La línea sólida corresponde a κ_e , la línea punteada a las cotas superior e inferior. Esta gráfica muestra una de las carencias de la aproximación, hemos supuesto que es posible alcanzar el caso en que $f = 1$, es decir, que las inclusiones ocupan todo el volumen disponible, sin embargo esto rompe las condiciones de validez del método desarrollado y es que no debe haber contacto térmico entre las inclusiones. La TME tipo Maxwell-Garnett no predice la percolación del sistema, que ocurre cuando, al incrementar el número de inclusiones, éstas se agrupan generando canales de conducción o de resistencia al flujo de calor (54), esto depende de que las inclusiones tengan propiedades térmicas conductoras o aislantes. Para evitar entrar en el umbral de percolación se deben exigir fracciones de llenado bajas. De ahora en adelante nos limitaremos a usar valores de f pequeños.

Inclusiones elipsoidales

Supongamos que se tienen N inclusiones elipsoidales orientadas en la dirección \hat{e}_r , con semiejes $a > b > c$ y conductividad térmica κ_1 . Están embebidas en una matriz cuya longitud característica es $A \gg a$ y tiene conductividad κ . Las coordenadas elipsoidales son apropiadas para este sistema (Apéndice 8.1), donde $(Q_1, Q_2, Q_3) = (\lambda, \nu, \mu)$.

La función perturbativa del problema tiene la dependencia del tipo $F = F(\lambda)$. La ecuación diferencial según la dirección en la que están orientadas las inclusiones está dada por

$$\frac{d^2 F}{d\lambda^2} + \frac{dF}{d\lambda} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln}(x_r^2) + \frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \right) \right) = 0, \quad (2.26)$$

definimos la función $\phi(s) = (s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)$, entonces esta ecuación se reescribe como

$$\frac{d^2 F}{d\lambda^2} + \frac{dF}{d\lambda} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln}(x_r^2) + \frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln} \sqrt{\phi(\lambda)} \right) = 0. \quad (2.27)$$

Evaluamos el término $\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln}(x_r^2)$, para lo que definimos $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (a, b, c)$ y obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Ln}(x_r^2) = \frac{1}{(\alpha_r^2 + \lambda)} = \begin{cases} (a^2 + \lambda)^{-1} & \text{si } r = 1 \\ (b^2 + \lambda)^{-1} & \text{si } r = 2 \\ (c^2 + \lambda)^{-1} & \text{si } r = 3 \end{cases}. \quad (2.28)$$

Sustituimos estos términos y al integrar dos veces la Ec. (2.27) llegamos a tres funciones perturbativas que dependen de la dirección del flujo de calor, dadas por

$$F^{(r)}(\lambda) = \int_{\lambda}^{\infty} \frac{ds}{(\alpha_r^2 + \lambda) \sqrt{\phi(s)}}, \quad (2.29)$$

notamos que para $\lambda \rightarrow \infty$ esta función se va a cero, como se precisó antes. La superficie de la inclusión corresponde a $\lambda = 0$, entonces

$$\left(\frac{d \text{Ln} F}{d\lambda} \right)_{\partial \Omega} = \frac{1}{\alpha_r^2 abc F^{(r)}(0)}. \quad (2.30)$$

Sustituimos esta expresión y la Ec. (2.28) para determinar los factores de forma, dados por

$$L^{(r)} = \frac{1}{2} abc F^{(r)}(0) = \frac{1}{2} abc \int_0^{\infty} \frac{ds}{(\alpha_r^2 + \lambda) \sqrt{\phi(s)}}. \quad (2.31)$$

Los tres factores de forma de la Ec. (2.31), uno por cada dirección r , coinciden con los factores de depolarización que se calculan en el problema de un elipsoide conductor inmerso en un campo

eléctrico constante (52).

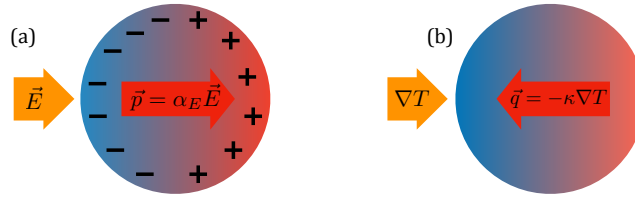


Figura 2.4: Analogía entre ecuaciones constitutivas del caso eléctrico y de conducción de calor. (a) Muestra el momento dipolar inducido en una esfera inmersa en un campo eléctrico constante. (b) Muestra el flujo de calor inducido en una esfera inmersa en un gradiente de temperatura constante.

Si sobre una esfera de permitividad eléctrica ϵ se aplica un campo eléctrico constante \vec{E} , dentro de la esfera se induce un momento dipolar dado por $\vec{p} = \alpha_E \vec{E}$ en sentido opuesto al campo inducido fuera de la esfera, como se muestra en la Figura 2.4(a), la constante de proporcionalidad entre el campo y el momento dipolar es α_E , conocida como polarizabilidad eléctrica. Esta depende del volumen de la esfera v y está dada por

$$\alpha_E = v \frac{\epsilon_0(\epsilon - \epsilon_0)}{\epsilon_0 + \frac{1}{3}(\epsilon - \epsilon_0)},$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío. Aparece el término $1/3$ en el denominador, que es el factor de forma esférico. Si en lugar de tener una esfera se tiene un elipsoide, al aplicar el campo eléctrico también se induce un momento dipolar \vec{p} , cuya magnitud depende no sólo del volumen del elipsoide sino de su forma, y lo hace a través de la polarizabilidad α_E . Esto se debe a que se ha roto la isotropía y la polarizabilidad se convierte en una matriz, donde cada entrada modifica el momento dipolar inducido en esa dirección, en lugar de $1/3$ aparece el factor de forma $L^{(r)}$, de ahí el término de depolarización.

La ecuación constitutiva del fenómeno de conducción de calor es la ley de Fourier, $\vec{q} = -\kappa \nabla T$. A diferencia del caso eléctrico, la respuesta del sistema en este caso (el flujo de calor) no va en el mismo sentido que el campo aplicado, como se muestra en la Figura 2.4(b). Para el caso de conducción, la conductividad térmica hereda las propiedades de la polarizabilidad y depende de los factores de forma (depolarización) de la inclusión. Cabe señalar que en el proceso conducción los portadores de calor no tienen asociada una carga, a diferencia del caso eléctrico, por lo que la dirección del flujo de calor se determina con el gradiente de temperatura.

Los factores de depolarización son integrales elípticas (53), toman valores positivos que satisfacen la relación de cerradura

$$L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} = \frac{abc}{2} \int_{(abc)^2}^{\infty} \frac{du}{u^{3/2}} = 1, \quad (2.32)$$

donde hicimos el cambio de variable $u = \phi(s)$. De aquí se encuentra que $L^{(r)} \leq 1$. En el caso límite de esferas ($a = b = c$) los factores son iguales, la relación de cerradura implica que $L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} = 3L = 1$ y $L = 1/3$, como vimos en la sección previa. Otro caso límite corresponde a $a \rightarrow \infty$, con $a \gg b = c$, de donde $L^{(1)} = 0$ y la relación de cerradura indica que $L^{(2)} = L^{(3)} = 1/2$. Se trata de los factores de forma asociados a cilindros largos de sección transversal circular.

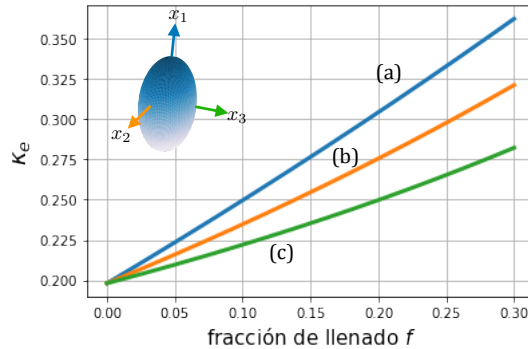


Figura 2.5: Conductividad térmica efectiva para un sistema de inclusiones elipsoidales con semiejes dados por $b = a/2$ y $c = a/4$, conductividad $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, embebidas en una matriz de conductividad $\kappa = 0.198$ W/mK. (a) La línea azul corresponde a la conductividad en la dirección x_1 donde yace el semieje a ; (b) la línea naranja a la dirección x_2 donde yace el semieje b ; y (c) la línea verde a la dirección x_3 donde yace el semieje c .

En la Figura 2.5 mostramos un ejemplo de cómo la forma elipsoidal de las inclusiones induce una anisotropía en la conductividad térmica efectiva. Las inclusiones tienen $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, y semiejes $b = a/2$ y $c = a/4$, mientras que la matriz tiene $\kappa = 0.198$ W/mK. (a) La línea azul corresponde a $\kappa_e^{(1)}$, (b) la línea naranja a $\kappa_e^{(2)}$ y (c) la línea verde a $\kappa_e^{(3)}$.

Ya mencionamos el caso de cilindros circulares como caso límite de inclusiones elipsoidales. Supongamos que los cilindros están alineados en el eje x_3 , de donde $L^{(3)} = 0$ y $L^{(1)} = L^{(2)} = 1/2$. Al aplicar un esfuerzo en x_1 o x_2 podemos deformar estas inclusiones a cilindros de sección transversal elíptica, caso que desarrollamos en la siguiente sección.

Inclusiones cilíndricas de sección transversal elíptica

Suponemos que hay N inclusiones cilíndricas de sección transversal elíptica con semiejes $a > b$ que yacen sobre x_1 y x_2 respectivamente, alineadas en el eje x_3 , con conductividad térmica κ_1 . La distancia confocal es definida como $c^2 = a^2 - b^2$, de modo que los focos de la elipse están dados por $F_1 = (c, 0)$ y $F_2 = (-c, 0)$. Usando la distancia confocal escribimos las coordenadas elíptico-cilíndricas como

$$x_1 = c\sigma\tau, \quad x_2 = c\sqrt{(\sigma^2 - 1)(1 - \tau^2)}, \quad x_3 = z, \quad (2.33)$$

donde $\sigma \in [0, \infty)$ y $\tau \in [-1, 1]$. Los valores constantes de σ describen cilindros elípticos concéntricos, para τ constante se describen cilindros hiperbólicos confocales, y para z constante se describen planos. En este sistema coordenado $(Q_1, Q_2, Q_3) = (\sigma, \tau, z)$ (Apéndice 8.2).

La función perturbativa de este caso tiene la dependencia del tipo $F = F(\sigma)$, tratamos el problema cuando los flujos de calor son aplicados en x_1 o x_2 . Nuevamente buscamos resolver la ecuación diferencial ordinaria para $F(\sigma)$ (Ec. (2.9)), por lo que usamos las funciones siguientes

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \text{Ln} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \right) = \frac{\sigma}{\sigma^2 - 1} \quad (2.34)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \text{Ln}(x_r^2) = \begin{cases} \frac{2}{\sigma} & \text{si } r = 1 \\ \frac{2\sigma}{\sigma^2 - 1} & \text{si } r = 2 \end{cases}. \quad (2.35)$$

Según estas expresiones, la función perturbativa para el flujo de calor aplicado en x_1 es

$$F^{(1)}(\sigma) = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{ds}{s^2 \sqrt{s^2 - 1}}, \quad (2.36)$$

mientras que para la dirección x_2 es

$$F^{(2)}(\sigma) = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{ds}{(s^2 - 1)^{3/2}}. \quad (2.37)$$

Según nuestra secuencia de pasos debemos evaluar ambas en la superficie de la inclusión. Para ello consideramos que la parametrización de un cilindro general en estas coordenadas es

$$\frac{x^2}{\sigma^2} + \frac{y^2}{\sigma^2 - 1} = c^2, \quad (2.38)$$

de donde obtenemos que para el caso de sección transversal elíptica de semiejes a y b se cumple que

$$\sigma_{ab} = \frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} = \frac{a}{c}, \quad (2.39)$$

que define el límite de integración requerido para calcular los factores de forma. Tenemos que

$$L^{(1)}(\sigma_{ab}) = \frac{ab}{a^2 - b^2} \int_{\sigma_{ab}}^{\infty} \frac{ds}{s^2 \sqrt{s^2 - 1}} \quad (2.40)$$

y

$$L^{(2)}(\sigma_{ab}) = \frac{ab}{a^2 - b^2} \int_{\sigma_{ab}}^{\infty} \frac{ds}{(s^2 - 1)^{3/2}}. \quad (2.41)$$

Mientras que para la dirección x_3 heredamos del caso cilíndrico usual que es $L^{(3)} = 0$.

Los factores de forma de este caso respetan la relación de cerradura $L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} = 1$. Sólo los dos primeros términos son distintos de cero

$$L^{(1)} + L^{(2)} = \frac{ab}{a^2 - b^2} \int_{\sigma_{ab}}^{\infty} \left(\frac{1}{s^2 \sqrt{s^2 - 1}} + \frac{1}{(s^2 - 1)^{3/2}} \right) ds, \quad (2.42)$$

usamos el cambio de variable $s = \cosh x$, los nuevos límites de integración superior e inferior son $x^+ \rightarrow \infty$ y $x_- = \cosh^{-1}(\sigma_{ab})$. Encontramos que la Ec. (2.42) se lleva a

$$L^{(1)} + L^{(2)} = - \lim_{x^+ \rightarrow \infty} \frac{ab}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{\sinh x \cosh x} \right) \Big|_{x_-}^{x^+} = 1. \quad (2.43)$$

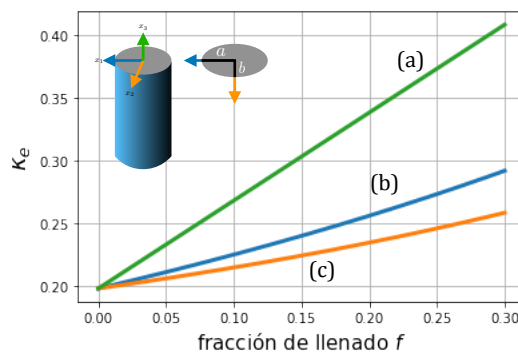


Figura 2.6: Conductividad térmica efectiva para un sistema de inclusiones cilíndricas de sección transversal elíptica con semiejes tales que $b = a/2$, con altura $L \gg 1$ y conductividad $\kappa_1 = 0.9$ W/mK, embebidas en una matriz de conductividad $\kappa = 0.198$ W/mK. (a) La línea verde corresponde a la conductividad en la dirección x_3 ; (b) la línea azul a la dirección x_1 donde yace el semieje a ; y (c) la línea naranja a la dirección x_2 donde yace el semieje b .

En la Figura 2.6 mostramos la conductividad térmica efectiva de inclusiones cilíndricas de sección transversal elíptica cuyos semiejes cumplen que $b = a/2$, tienen las mismas propiedades térmicas que los ejemplos previos. Al igual que en el caso de los elipsoides, esta gráfica muestra la anisotropía inducida por las inclusiones. Cabe resaltar que en la dirección x_3 se tiene que la conductividad efectiva corresponde a la media aritmética, $\kappa_e^{(3)} = \kappa(1-f) + \kappa_1 f$, expresión característica de sistemas fibrados correspondiente a la línea verde (a). Los términos transversales corresponden a (b) la línea azul para la dirección x_1 y (c) línea naranja para la dirección x_2 .

Otra forma de modificar la respuesta térmica es cambiando la razón de los semiejes, $r = b/a$. Mostramos esto en la Figura 2.7, donde graficamos la conductividad térmica efectiva como una función de r . Los materiales son los mismos que en las figuras anteriores. Calculamos κ_e para diferentes fracciones de llenado: (a) $f = 0.1$, (b) $f = 0.2$, y (c) $f = 0.3$. Para cada f las líneas sólidas corresponden a la dirección x_1 , mientras que las líneas con asteriscos a x_2 . Observamos que para

Tabla 2.1: Factores de forma para inclusiones de distintas geometrías. Para el caso elipsoidal se define la función $\phi(s) = (a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)$. Para el caso de cilindros de sección transversal elíptica el límite de integración inferior es $\sigma_{ab} = a/\sqrt{a^2 - b^2}$.

Geometría	factor de forma $L^{(1)}$	factor de forma $L^{(2)}$	factor de forma $L^{(3)}$	f
Esfera	1/3	1/3	1/3	$N \frac{a^3}{A^3}$
Elipsoide	$\frac{1}{2} abc \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)\sqrt{\phi(s)}}$	$\frac{1}{2} abc \int_0^\infty \frac{ds}{(s+b^2)\sqrt{\phi(s)}}$	$\frac{1}{2} abc \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)\sqrt{\phi(s)}}$	$N \frac{abc}{ABC}$
Cilindro	1/2	1/2	0	$N \frac{a^2}{A^2}$
Cilindro elíptico	$\frac{ab}{a^2-b^2} \int_{\sigma_{ab}}^\infty \frac{ds}{s^2\sqrt{s^2-1}}$	$\frac{ab}{a^2-b^2} \int_{\sigma_{ab}}^\infty \frac{ds}{(s^2-1)^{3/2}}$	0	$N \frac{ab}{AB}$

$r \rightarrow 1$ recuperamos el caso de cilindros circulares donde $\kappa_e^{(1)} = \kappa_e^{(2)}$.

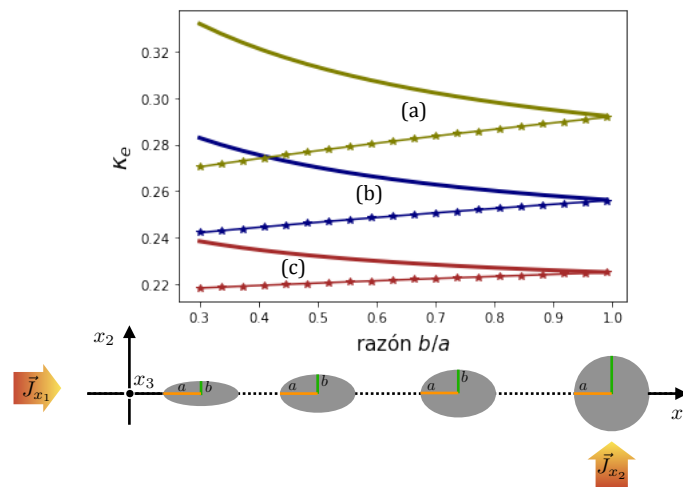


Figura 2.7: Conductividad térmica efectiva de un sistema compuesto fibrado hecho de cilindros de silicio de sección transversal elíptica. La conductividad efectiva es función de la razón de los semiejes, $r = b/a$. Mostramos las curvas para diferentes fracciones de llenado, las líneas sólidas corresponden a la dirección x_1 , mientras que las líneas con asteriscos a la dirección x_2 . (a) La línea verde corresponde a $f = 0.1$, (b) la línea azul a $f = 0.2$, y (c) la línea roja a $f = 0.3$.

En la Tabla 2.2 ordenamos los factores de forma y fracciones de llenado para las inclusiones esféricas, elipsoidales, cilíndricas y cilíndricas con sección transversal elíptica. Estos términos se sustituyen en la ecuación implícita de la conductividad térmica efectiva de tipo Maxwell-Garnett de la Ec. (2.19).

Establecimos que este método funciona para sistemas compuestos que admiten que la función perturbativa dependa de una sola coordenada, $F(Q_1)$. Las geometrías permitidas son las que presentamos. Esta suposición excluye geometrías altamente simétricas, por ejemplo toroides, donde no es posible reducir la dependencia de F a una sola coordenada. En la siguiente sección desarrollamos una teoría modificada de medio efectivo para este caso.

2.3. Teoría de medio efectivo modificada

En esta sección desarrollamos una TME modificada que sirve para medios compuestos hechos de un material homogéneo y una distribución aleatoria uniforme de toroides delgados alineados en el eje x_3 que actúan como inclusiones. En la Figura 2.8 mostramos un esquema de las coordenadas toroidales que usamos en esta sección. Tomamos una circunferencia de radio a en el plano $x_2 - x_3$, centrado en el punto $(b, 0, x_3)$, tal que $b > a$; ésta es rotada alrededor del eje x_3 describiendo un círculo de radio b . Con ambos parámetros definimos $c = \sqrt{b^2 - a^2}$.

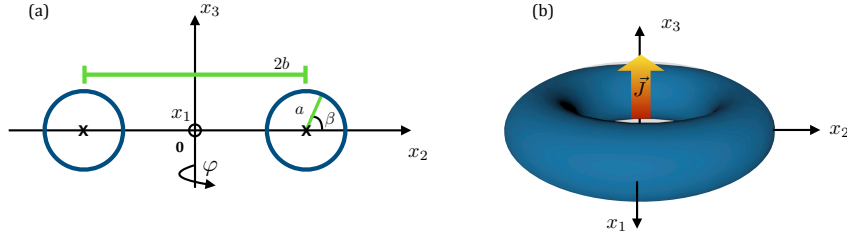


Figura 2.8: Radios de un toro. (a) Mostramos la sección transversal de un toro construido como un círculo de radio a que es rotado alrededor de x_3 siguiendo un círculo de radio b . (b) Mostramos el toro con un flujo de calor pasando en la dirección x_3 .

El sistema coordenado (Q_1, Q_2, Q_3) corresponde a las coordenadas toroidales, que denotamos como (α, β, φ) . Donde $\alpha \in [0, \infty)$, $\beta \in [-\pi, \pi]$ y $\varphi \in [-\pi, \pi]$. Para valores constantes de $\alpha = \alpha_0$ el toro es definido por $b = c \coth \alpha_0$ y $a = c / \sinh \alpha_0$. La parte exterior al toro se describe con valores de la forma $\alpha < \alpha_0$, mientras que $\alpha > \alpha_0$ describe el interior del toro. Consideramos inclusiones toroidales coplanares con simetría en φ (Apéndice 8.3).

El problema no admite una función perturbativa que dependa de una sola coordenada, esto ocurre porque la ecuación de Laplace no admite soluciones separables en coordenadas toroidales y no es posible aislar la dependencia de las funciones a una sola coordenada. Sin embargo podemos usar el método de R-separación (55, 56), este método consiste en introducir una función auxiliar R que permita separar la ecuación de Laplace. En el caso toroidal la definimos como

$$R(\alpha, \beta) = \sqrt{2 \cosh \alpha - 2 \cos \beta}, \quad (2.44)$$

y la solución a $\nabla^2 T = 0$ se propone como $T = R(\alpha, \beta)\Theta(\alpha, \beta, \varphi)$, donde $\Theta = f_1(\alpha)f_2(\beta)f_3(\varphi)$. Para las constantes de separación ν^2 y μ^2 la solución queda como

$$T_{\nu\mu} = R [M_{\nu\mu} \cos(\nu\beta + \mu\varphi) + N_{\nu\mu} \sin(\nu\beta + \mu\varphi)] [A_\nu Q_{\nu-1/2}(\cosh \alpha) + B_\nu P_{\nu-1/2}(\cosh \alpha)], \quad (2.45)$$

donde $P_{\nu-1/2}$ y $Q_{\nu-1/2}$ son las funciones de Legendre de orden cero y de grado $\nu - 1/2$, mejor

conocidas como funciones Toroidales o Anillo (56), dichas funciones forman un conjunto completo.

Extendemos la idea de la R-separación para encontrar la función perturbativa. Suponemos que un flujo de calor constante es aplicado en la dirección x_3 , $\vec{q}_0 = q_0 \hat{x}_3$, entonces $T_0 = -\frac{q_0}{\kappa} x_3$, ignorando las constantes obtenemos

$$T_0 = -\frac{\sin \beta}{\cosh \alpha - \cos \beta}. \quad (2.46)$$

Buscamos una solución perturbativa de la forma $T = T_0 + T'$, tal que $T' = T_0 F$ satisfaga la ecuación de Laplace. Obligamos a la función perturbativa a tener la estructura $T' = Rf(\alpha)$, de donde resulta

$$F = -\frac{R^3(\alpha, \beta)}{2 \sin \beta} f(\alpha), \quad (2.47)$$

empatamos con la solución general a la ecuación de Laplace de la Ec. (2.45) para μ y ν cero, lo que elimina la dependencia en φ . Entonces

$$T'(\alpha, \beta) = R(\alpha, \beta) [A_1 Q_{-1/2}(\cosh \alpha) + A_2 P_{-1/2}(\cosh \alpha)].$$

La función perturbativa T' debe anularse para cuando nos alejamos mucho de las inclusiones, región que corresponde a $\alpha < \alpha_0$, en el caso límite $\alpha \rightarrow 0 \Rightarrow Q_{-1/2}(1) \rightarrow \infty$, entonces imponemos que $A_1 = 0$. La solución perturbativa T' , que en la TME es $T' = T_0 F(Q_1)$, para este caso toma la forma

$$T'(\alpha, \beta) = R(\alpha, \beta) P_{-1/2}(\cosh \alpha), \quad (2.48)$$

sobre esta función debemos imponer las condiciones de frontera.

Condiciones de frontera modificadas

Hasta este momento hemos desarrollado los dos primeros pasos equivalentes al procedimiento de homogeneización de la sección anterior. Los siguientes pasos involucran las condiciones de frontera entre la región homogénea, el interior de la inclusión, y la región perturbada, el exterior de la inclusión. Usamos la misma notación, el subíndice $>$ ($<$) denota que evaluamos la función fuera (dentro) de la inclusión. La solución para cada región tiene la forma $T_{>} = A_1 T_0 + A_2 T'$ y $T_{<} = A_3 T_0$.

Debemos modificar las condiciones de frontera porque no es suficiente fijar el valor de $Q_1 = \alpha$ para barrer toda la frontera. Para hacerlo nos valemos de la integral de superficie sobre los campos de temperatura y el flujo de calor, es así que:

1. En analogía a la condición de contacto térmico perfecto $T_{<}|_{\partial\Omega^-} = T_{>}|_{\partial\Omega^+}$, proponemos

$$\left(\int T_{<} dS \right)_{\partial\Omega^-} = \left(\int T_{>} dS \right)_{\partial\Omega^+}. \quad (2.49)$$

2. En analogía a la condición de continuidad del flujo de calor en la frontera $\kappa_1 \frac{\partial T_{<}}{\partial \alpha} |_{\partial\Omega^-} = \kappa \frac{\partial T_{>}}{\partial \alpha} |_{\partial\Omega^+}$, proponemos

$$\kappa_1 \left(\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T_{<}}{\partial \alpha} dS \right)_{\partial\Omega^-} = \kappa \left(\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T_{>}}{\partial \alpha} dS \right)_{\partial\Omega^+}. \quad (2.50)$$

El elemento de superficie que aparece en estas integrales es

$$dS = \frac{4c^2 \sinh \alpha}{R^4} d\beta d\varphi,$$

con el factor de escala $h_\alpha = 2c/R^2$.

Nuevamente estamos trabajando con las hipótesis de campo medio, esto permite repetir los pasos de superposición y autoconsistencia del método anterior. Con lo que llegamos a la expresión implícita de la conductividad térmica efectiva $\kappa_e^{(3)}$ para el caso toroidal, dada por

$$\frac{\kappa_e^{(3)} - \kappa}{\kappa + L_1 \kappa_e^{(3)}} = f_S \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa + L_0 \kappa_1}. \quad (2.51)$$

Donde hemos definido la función f_S y los factores de forma $L_{0/1}$, que sólo calculamos en la dirección x_3 . Estos se evalúan sobre $\partial\Omega$ para el subíndice 0, y sobre $\partial\Sigma$ para el subíndice 1, lo que da

$$L_{0,1} = \frac{\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T_0}{\partial \alpha} dS}{\int T_0 dS} \frac{\int T' dS}{\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T'}{\partial \alpha} dS} \quad (2.52)$$

y

$$f_S = N \left(\frac{\int T_0 dS}{\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T'}{\partial \alpha} dS} \right)_{\alpha_0} \left(\frac{\int T_0 dS}{\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T'}{\partial \alpha} dS} \right)_{\partial\Sigma}^{-1}. \quad (2.53)$$

Para la dirección x_3 , el factor de forma queda como

$$L = -2 \sinh \alpha_0 P_{-1/2}(\cosh \alpha_0) Q_{-1/2}^1(\cosh \alpha_0). \quad (2.54)$$

Donde hemos usado la definición

$$Q_{-1/2}^i(z) = (z^2 - 1)^{i/2} \frac{d^i}{dz^i} Q_{-1/2}(z)$$

con $Q_{-1/2}^i$ la función de Legendre de $(-1/2)$ grado de i -ésimo orden.

El término f_s está dado por

$$f_S = N \left(c^2 \frac{\cosh \alpha_0}{\sinh^2 \alpha_0} \right) \left(C^2 \frac{\cosh \alpha_1}{\sinh^2 \alpha_1} \right)^{-1}. \quad (2.55)$$

Notamos que el área superficial de un toro de radios $b > a$ es $s(a, b) = 4\pi^2 ba$, en coordenadas toroidales se reescribe como

$$s(a, b) = 4\pi^2 c^2 \frac{\cosh \alpha_0}{\sinh^2 \alpha_0}, \quad (2.56)$$

que coincide con lo que aparece en f_S aunque se ha perdido el término $4\pi^2$ por el cociente. Entonces identificamos a f_S con una fracción de superficie, en lugar de la fracción volumétrica o de llenado que aparece en la TME usual. Esta fracción de superficie, razón de las áreas de la superficie de los toroides y el sistema completo, actúa como un cuantificador de la concentración de inclusiones.

2.3.0.1. Polarizabilidad de un toro

En esta sección buscamos verificar que es correcta nuestra expresión del factor de forma en la dirección x_3 para inclusiones toroidales. Para ello aplicamos esta fórmula al caso de la respuesta óptica a luz en el espectro visible de un nanotoro delgado, metálico, y de función dieléctrica dependiente de la frecuencia $\epsilon_1(\omega)$. Comparamos nuestro resultado con el que obtienen en el trabajo de Mary, et.al. (2007) (7). En este trabajo resuelven la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico en coordenadas toroidales y, sin emplear teoría de perturbaciones, únicamente consideran condiciones de frontera, calculan una expresión de la polarizabilidad para esta geometría, que usan en el cálculo de la sección transversal de extinción, dada por

$$C_{ext} = \frac{k_l^4}{6\pi} |\alpha_E|^2 + k_l \text{Im}(\alpha_E), \quad (2.57)$$

donde $k_l = 2\pi/\lambda$ es el número de onda de la luz incidente de longitud de onda λ , α_E es la polarizabilidad eléctrica, que adquiere valores complejos debido a la función dieléctrica, ésta se aproxima bien con el modelo de Drude-Lorentz para el caso de un nanotoroide de oro (57). Finalmente comparan la extinción usando su polarizabilidad teórica con datos experimentales, observan que su solución tiene un buen ajuste con los datos experimentales.

Comparamos la extinción usando la polarizabilidad dada por

$$\alpha_E = \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon + L\epsilon_1} \quad (2.58)$$

donde suponemos que el material que rodea al nanotoro tiene $\epsilon = 1$. El factor de forma L que usamos corresponde a la Ec. (2.54) para un toroide con $a = 10.5$ nm y $b = 31.5$ nm.

En la Figura 2.9 graficamos la sección transversal de extinción [nm^2] como función de la longitud de onda de la luz incidente [nm]. La extinción mide el flujo de la radiación dispersado y absorbido por un toro de oro de radio menor $a = 10.5$ nm y radio mayor $b = 31.5$ nm, el cual está embebido

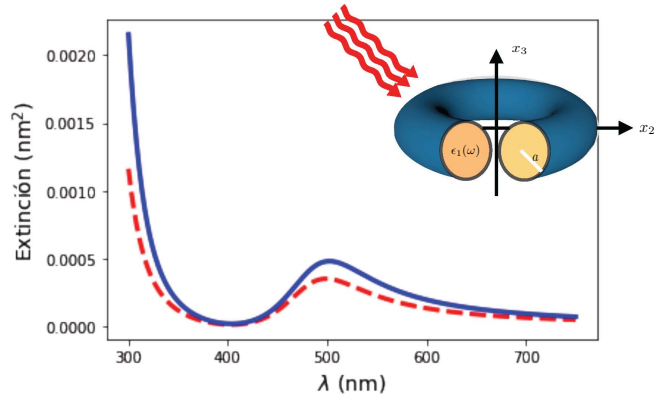


Figura 2.9: Sección transversal de extinción [nm^2] como función de la longitud de onda de la luz incidente [nm] en un toroide de oro, de radio menor $a = 10 \text{ nm}$ y radio mayor $b = 31 \text{ nm}$, embebida en aire. La línea roja punteada corresponde a los resultados presentados en el trabajo de Mary, et. al. (7), y la línea azul sólida a la extinción calculada con nuestra aproximación.

en aire. La línea roja punteada corresponde a la extinción en el trabajo de Mary (7) y la línea azul sólida es la misma expresión de la extinción (Ec. (2.57)), pero usando la polarizabilidad calculada con nuestra aproximación. Observamos un buen ajuste con nuestros resultados.

La ruptura entre la teoría de medio efectivo que recupera la fórmula de Maxwell-Garnett usual y la teoría modificada que proponemos para los toroides, recae en que para el primer caso las geometrías usadas tienen asociadas coordenadas donde la ecuación de Laplace admite soluciones que provienen de la separación de variables, mientras que en las coordenadas toroidales se usa el método de R-separación. Para ambos casos construimos una aproximación parcialmente imprecisa pero fácil de usar, característica inherente de la teoría de campo medio, la cual es nuestro punto de partida en la imposición de las hipótesis de campo medio. La aplicación de la ley de Fourier en estado estacionario es suficiente para obtener un método simple y útil, sin embargo, debemos tener cuidado en satisfacer las condiciones de aplicabilidad del modelo. En el siguiente capítulo rompemos estas condiciones para describir el proceso de conducción de calor con efectos de memoria.

En este capítulo exponemos el modelo de conducción de calor conocido como ecuación de Cattaneo-Vernotte. Se comparan los comportamientos del fenómeno de conducción de calor modelados con la ley de Fourier y con la ecuación de Cattaneo-Vernotte, tomando especial énfasis en la descripción de tipo respuesta lineal del fenómeno. Con ayuda de las relaciones de Kramers-Krönig abordamos la condición de causalidad en la descripción de respuesta lineal del fenómeno de conducción de calor.

Más adelante adoptamos el concepto de ondas térmicas para describir el fenómeno de conducción de calor para temperaturas altas, números de Knudsen pequeños y fenómenos lentos. Identificamos a las ondas térmicas como las soluciones a la ecuación de Cattaneo-Vernotte, discutimos su carácter ondulatorio y mostramos una revisión bibliográfica de los datos experimentales vinculados a ellas.

3.1. Ecuación de Cattaneo-Vernotte como una respuesta lineal causal

En el primer capítulo expusimos que la ley de Fourier puede emplearse como modelo de conducción de calor bajo tres condiciones necesarias y suficientes: (i) temperaturas lejanas del cero absoluto, (ii) números de Knudsen pequeños ($Kn \ll 1$), y (iii) fenómenos lentos donde $\tau_0/t^* \ll 1$. En el capítulo anterior trabajamos con el caso difusivo para sistemas heterogéneos, en este capítulo rompemos la tercera condición. Suponemos que el problema de conducción es un fenómeno lento donde no se satisface que $\tau_0/t^* \ll 1$.

La ley de Fourier establece que ante una perturbación térmica (∇T) aparece un flujo de calor (\vec{q}) que reestablece el equilibrio térmico, el cual fluye de regiones de mayor a menor temperatura. El sistema completo siente esta perturbación térmica de forma instantánea y simultáneamente aparece el flujo de calor. Se trata de un comportamiento de respuesta lineal instantánea, la señal térmica se propaga en el medio con una velocidad infinita, sin importar la estructura de la materia. Este hecho es conocido como la paradoja de la propagación de señales térmicas con velocidad infinita (58).

Consideramos el problema de conducción de calor de tipo difusivo unidimensional para una

barra semi-infinita donde se aplica un pulso en $x = x_0$ al tiempo $t = 0$, dado por

$$\begin{cases} \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial T}{\partial t} = 0 & \text{con } 0 \leq x \text{ y } 0 \leq t \\ \text{y } T(x, 0) = \delta(x - x_0). \end{cases} \quad (3.1)$$

Nos conviene escribir este problema sin dimensiones, para ello definimos una longitud característica del problema dada por $L = 2x_0$, con lo que escribimos nuevas variables $\bar{t} = (\alpha/L^2)t$, $\bar{x} = x/L$ y $\bar{q} = (L/\kappa)q$. El problema queda reescrito como

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T}{\partial \bar{x}^2} - \frac{\partial T}{\partial \bar{t}} = 0 & \text{con } 0 \leq \bar{x} \text{ y } 0 \leq \bar{t}, \\ T(\bar{x}, 0) = \frac{1}{L}\delta(\bar{x} - \frac{1}{2}) & \text{y } \bar{q} = -\frac{\partial T}{\partial \bar{x}}. \end{cases} \quad (3.2)$$

La transformada de Fourier en el espacio se como

$$\mathcal{F}\{f(\bar{x})\} = \hat{f} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-2\pi i k \bar{x}} d\bar{x}, \quad (3.3)$$

mientras que la transformación inversa es

$$\mathcal{F}^{-1}\{\hat{f}(k)\} = f = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(k)e^{2\pi i k \bar{x}} dk. \quad (3.4)$$

Aplicamos la transformada de Fourier a la Ec. (3.2), que convierte el problema en

$$\begin{cases} \frac{d\hat{T}(\bar{t}; k)}{d\bar{t}} = -(2\pi k)^2 \hat{T}(\bar{t}; k) \Rightarrow \hat{T}(\bar{t}; k) = A e^{-(2\pi k)^2 \bar{t}} \\ \text{y } \mathcal{F}\{T(\bar{x}, 0)\} = \frac{1}{L} e^{-\pi i k}. \end{cases} \quad (3.5)$$

Al calcular la transformada de Fourier inversa encontramos que

$$T(\bar{x}, \bar{t}) = \frac{1}{L\sqrt{4\pi\bar{t}}} \exp\left(-\frac{(\bar{x} - \frac{1}{2})^2}{4\bar{t}}\right). \quad (3.6)$$

En la Figura 3.1(a) graficamos la temperatura para una barra delgada en un intervalo cuyo valor medio es x_0 para $t = 1 \times 10^{-7}$ s (línea roja), $t = 1 \times 10^{-6}$ s (línea azul) y $t = 1 \times 10^{-5}$ s (línea verde). En el panel (c) hemos calculado el flujo de calor para los mismos tiempos. Esta figura representa bien el comportamiento difusivo de la ley de Fourier: se alcanza el valor máximo de la temperatura en la condición inicial, que es también cuando el flujo de calor es mayor; el punto crítico de la temperatura para cada tiempo corresponde al flujo de calor nulo; instantes después de ocurrida la perturbación térmica el sistema se termaliza y el flujo de calor es despreciable para todo el sistema; y finalmente, el sistema completo siente de forma instantánea la perturbación térmica.

En la Figura 3.1(b) y (d) graficamos a la temperatura y flujo de calor transformados únicamente para el tiempo $t = 10^{-7}$ s, la línea sólida corresponde a la magnitud, la línea segmentada a la

parte imaginaria y la línea punteada a la parte real. En general es complicado encontrar expresiones explícitas de las transformadas inversas una vez que se resuelven las ecuaciones en el espacio recíproco, este caso lo permite, sin embargo introducimos la posibilidad de hacer el análisis en las nuevas variables (k en este caso).

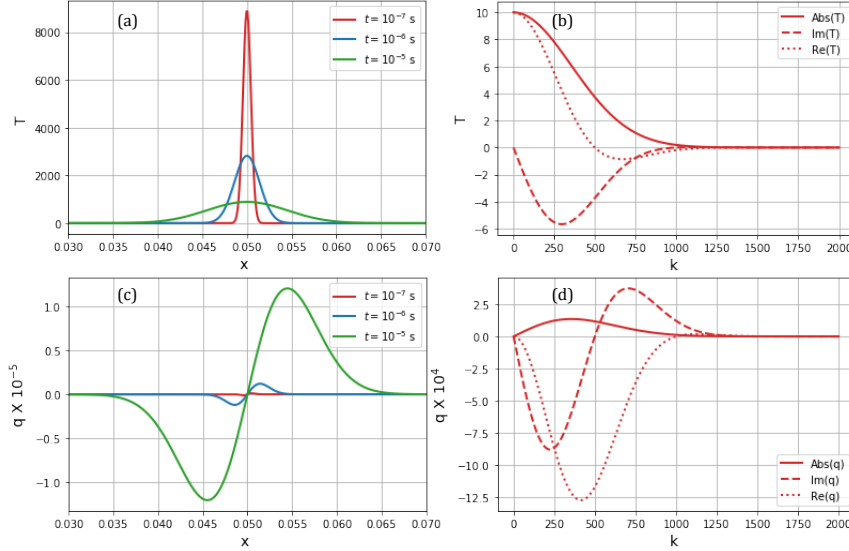


Figura 3.1: Graficamos la temperatura y flujo de calor solución al problema Ec. (3.5) con dependencia en \bar{x} y en el espacio recíproco k . El panel (a) corresponde a la temperatura para una barra delgada dada por la Ec. (3.6), fijamos tres tiempos $t = 1 \times 10^{-7}$ s (línea roja), $t = 1 \times 10^{-6}$ s (línea azul) y $t = 1 \times 10^{-5}$ s (línea verde), mientras que el panel (c) corresponde al flujo de calor asociado a cada tiempo. En los paneles (b) y (d) sólo fijamos el tiempo $t = 1 \times 10^{-7}$ s para el cual calculamos la temperatura y flujo de calor transformados, $\hat{T}(t; k)$ y $\hat{q}(t; k)$, respectivamente. La línea sólida corresponde a la magnitud de estas funciones, la línea segmentada a la parte imaginaria y la línea punteada a la parte real.

Como vimos en el primer capítulo, la suposición de que un sistema responda de forma instantánea a una perturbación térmica funciona bien para fenómenos lentos, donde $\tau_0/t^* \ll 1$. Para tomar en cuenta casos fuera de este régimen supongamos que $\tau_0 \sim t^*$.

De la ley de Fourier resulta que el sistema presenta una respuesta instantánea ante perturbaciones térmicas, este comportamiento es equivalente a suponer que la velocidad de propagación de calor es infinita (14). Esto fue observado por el matemático escocés James Clerk Maxwell en 1867 (4), 45 años después de los trabajos de Fourier sobre la teoría analítica del calor. Casi un siglo después, en 1958, de forma independiente, los matemáticos Carlo Cattaneo (italiano) y P. Vernotte (francés), propusieron que esta inconsistencia se puede resolver al introducir un tiempo de retardo entre la perturbación térmica y la respuesta a este estímulo, el flujo de calor. Esta propuesta se escribe como

$$\vec{q}(\vec{r}, t + \tau) = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t), \quad (3.7)$$

donde τ es el tiempo de respuesta del sistema a una perturbación térmica. A diferencia de la ley de

Fourier, esta expresión respeta el principio de causalidad (59).

No debemos confundir el tiempo de respuesta τ con el tiempo de relajación τ_0 . El primero se refiere a la respuesta macroscópica del sistema a un gradiente de temperatura. El segundo se refiere a la respuesta del sistema a nivel microscópico, ya que mide el tiempo entre dos colisiones sucesivas de los portadores de calor. Hasta el momento no se cuenta con un modelo aceptado para calcular el tiempo de respuesta τ , pero debe relacionarse con la estructura específica de los materiales y los mecanismos de transporte de calor.

Bajo la suposición de que el tiempo de respuesta τ es muy pequeño, hacemos una aproximación de primer orden en el tiempo en la Ec. (3.7), dada por

$$\vec{q}(\vec{r}, t) + \tau \frac{\partial}{\partial t} \vec{q}(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Cattaneo-Vernotte (CV). Para $\tau \rightarrow 0$ recuperamos la ley de Fourier. Notamos que al remover el gradiente de temperatura que origina el desequilibrio térmico, el flujo de calor no es nulo

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\tau \frac{\partial \vec{q}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.9)$$

el lado derecho de esta ecuación se conoce como *inercia térmica* (60). El flujo de calor no se detiene instantáneamente al remover la perturbación térmica, en su lugar decrece exponencialmente, si τ es muy pequeña decrece muy rápido y el efecto de la inercia térmica es despreciable.

La Ec. (3.8) es una ecuación diferencial ordinaria inhomogénea de \vec{q} . La solución homogénea para la condición inicial establecida en $t = t_0$, $\vec{q}_0(\vec{r})$, está dada por

$$\vec{q}_h(\vec{r}, t) = \vec{q}_0(\vec{r}) e^{-(t-t_0)/\tau}. \quad (3.10)$$

El término inhomogéneo es ∇T , se trata de un sistema lineal de ecuaciones diferenciales de la forma $\dot{\vec{x}}(t) = \mathbb{A}\vec{x}(t) + b(t)$, donde \mathbb{A} es una matriz de constantes. La solución a este sistema es

$$\vec{x}(t) = e^{\mathbb{A}t} \vec{x}_0 + e^{\mathbb{A}t} \int \left(e^{\mathbb{A}t'} \right)^{-1} \vec{b}(t') dt'.$$

Con esto encontramos que la solución a la ecuación CV en el tiempo es

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = e^{-(t-t_0)/\tau} \vec{q}_0(\vec{r}) - \frac{\kappa}{\tau} \int_{t_0}^t e^{-(t-t')/\tau} \nabla T(\vec{r}, t') dt', \quad (3.11)$$

tomando el tiempo inicial $t_0 \rightarrow -\infty$, un tiempo muy lejano, escribimos

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\frac{\kappa}{\tau} \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\tau} \nabla T(\vec{r}, t') dt'. \quad (3.12)$$

Que tiene la forma de una expresión de respuesta lineal

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = - \int_{-\infty}^t H(t-t') \nabla T(\vec{r}, t') dt', \quad (3.13)$$

donde $H(t-t') = \frac{\kappa}{\tau} e^{-(t-t')/\tau}$ es el kernel de la transformación. En el contexto de la teoría de respuesta lineal se conoce como función de memoria, tiene unidades de $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}]$ (61), el signo negativo indica la dirección del flujo de calor.

En general, para una función de memoria del tipo $H(t-t')$, su forma específica depende de las ecuaciones constitutivas entre la perturbación y la respuesta, es decir, entre el gradiente de temperatura y el flujo de calor. Por ejemplo, la ley de Fourier es la ecuación constitutiva del caso difusivo, se recupera al tomar el límite $\tau \rightarrow 0$ en la ecuación de Cattaneo, es así que la función de memoria se transforma en $H_F(t-t') = \kappa \delta(t-t')$, por lo que al evaluar en la Ec. (3.13) recuperamos la ley de Fourier.

La función de memoria de la ley de Fourier es una delta de Dirac, esto es evidencia de la respuesta instantánea del sistema ante una perturbación térmica. La ley de Fourier es un ejemplo de modelos de respuesta lineal que no obedecen causalidad. Por ello insistimos en que el modelo de CV remueve dos inconsistencias físicas: una es la propagación infinita de las señales térmicas, en su lugar se determina que la velocidad de propagación de las señales térmicas es $v = \sqrt{\alpha/\tau}$; la segunda es que la forma en que se propaga la señal térmica es independiente de los materiales, la definición de v muestra lo contrario.

Aprovechamos esta líneas para introducir otro modelo de conducción de calor causal, se trata del modelo de doble retardo, mejor conocido por su nombre en inglés, *dual-phase-lag model* (62). Este modelo supone que existen dos tiempos de retardo asociados a la conducción de calor, τ_T y τ , el primer parámetro τ_T vinculado al gradiente de temperatura y el segundo τ al flujo de calor, el cual coincide con el tiempo de respuesta de Cattaneo.

Para postular el modelo de doble retardo se argumenta que es necesario introducir la condición de causalidad en la ecuación de conservación de la energía, aunque de forma algo arbitraria el retardo se considera en la ecuación constitutiva. Desde este punto de vista, el flujo de calor puede ser la respuesta del sistema para restaurar el equilibrio térmico después de que un gradiente de temperatura es impuesto ($\tau_T < \tau$), o puede ser que el flujo de calor sea el impulso que perturba el equilibrio térmico y el gradiente actúa como respuesta ($\tau < \tau_T$).

En este modelo proponen que la ecuación constitutiva es

$$\bar{q}(\vec{r}, t) + \tau \frac{\partial}{\partial t} \bar{q}(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t + \tau_T), \quad (3.14)$$

con una aproximación a primer orden en el tiempo del lado derecho, idéntica al modelo de CV, tenemos que

$$\bar{q}(\vec{r}, t) + \tau \frac{\partial}{\partial t} \bar{q}(\vec{r}, t) = -\kappa \left(\nabla T(\vec{r}, t) + \tau_T \frac{\partial}{\partial t} \nabla T(\vec{r}, t) \right). \quad (3.15)$$

Al tomar el límite $\tau_T \rightarrow 0$ se recupera la ecuación de Cattaneo. La función de memoria de la Ec. (3.15) para $\tau > \tau_T$ está dada por

$$H_{dpl}(t - t') = \frac{\kappa}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} (1 + \tau_T \partial / \partial t'). \quad (3.16)$$

Por lo que es posible trabajar con este modelo desde la perspectiva de respuesta lineal, sin embargo su estudio sale de este trabajo y se aborda únicamente en esta sección.

Vamos a estudiar los tres modelos de conducción que planteamos desde la teoría de respuesta lineal causal. Es conveniente hacer el cambio de variable $\eta = t - t'$, así la Ec. (3.13) pasa a ser

$$\bar{q}(\vec{r}, t) = - \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{K}(\eta) \nabla T(\vec{r}, t - \eta) d\eta, \quad (3.17)$$

con $\mathcal{K}(\eta) = \Theta(\eta)H(\eta)$, donde definimos la función de paso o de Heaviside $\Theta(\eta)$, que es uno para $\eta > 0$ ($t > t'$) y cero para $\eta < 0$ ($t < t'$). La introducción de esta función nos permite extender el límite de integración inferior. Entonces las nuevas funciones de memoria son:

1. Para la ley de Fourier, $\mathcal{K}_f(\eta) = \kappa \delta(\eta)$;
2. para el modelo de Cattaneo, $\mathcal{K}_{cv}(\eta) = \frac{\kappa}{\tau} e^{-\eta/\tau} \Theta(\eta)$;
3. y para el modelo de doble retardo, $\mathcal{K}_{dpl}(\eta) = \frac{\kappa}{\tau} e^{-\eta/\tau} \Theta(\eta) (1 - \tau_T \partial / \partial \eta)$.

La Ec. (3.17) tiene la estructura de la convolución de dos funciones $(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\eta) g(t - \eta) d\eta$, ésta describe la forma en que g modifica a f a lo largo del tiempo. Aprovechamos para definir la transformada de Fourier en el tiempo como

$$\mathcal{F}\{f(t)\} = \hat{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt, \quad (3.18)$$

mientras que la transformada inversa está dada por $f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$. La transformada de una convolución es $\mathcal{F}\{(f * g)(t)\} = \hat{f} \hat{g}$.

Usamos la transformada de la convolución para reescribir la Ec. (3.17) como

$$\hat{q}(\vec{r}; \omega) = -\hat{\mathcal{K}}(\omega) \nabla \hat{T}(\vec{r}; \omega). \quad (3.19)$$

Identificamos al término $\hat{\mathcal{K}}(\omega)$ como una *susceptibilidad térmica generalizada compleja* (63), esta función ayuda a establecer la relación lineal entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura. Más adelante mostramos cómo $\hat{\mathcal{K}}(\omega)$ describe una relación lineal causal si satisface las relaciones de Kramers-Krönig.

La susceptibilidad térmica para cada uno de los modelos es:

1. Para la ley de Fourier, $\hat{\mathcal{K}}_f = \kappa$;
2. para la ecuación de Cattaneo, $\hat{\mathcal{K}}_{cv} = \kappa (1 + i\omega\tau) / (1 + (\omega\tau)^2)$;
3. y para el modelo de doble retardo, $\hat{\mathcal{K}}_{dpl} = \kappa (1 - i\omega\tau_T) (1 + i\omega\tau) / (1 + (\omega\tau)^2)$.

3.1.0.1. Relaciones de Kramers-Kronig

Las relaciones de Kramers-Krönig (KK) describen cómo se relacionan las partes real e imaginaria de la susceptibilidad generalizada. Las relaciones de KK son satisfechas por buenas funciones de memoria, es decir, funciones que son analíticas y resultan de un modelo causal (64). El objetivo de esta sección es determinar si los modelos que presentamos satisfacen la condición de causalidad.

Para obtener las relaciones de KK es conveniente introducir la transformada de Hilbert (65). Dada una función compleja $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$, se define su transformada de Hilbert como la convolución de $f(\omega)$ con la función $-(\pi\omega)^{-1}$, explícitamente es

$$\mathcal{F}_{Hi}\{f(\omega)\} = -\frac{1}{\pi\omega} * f(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega}, \quad (3.20)$$

donde $\tilde{\omega}$ denota la variable de integración. Observemos que al aplicar dos veces la transformada de Hilbert encontramos que

$$f(\omega) = -\left(\frac{-1}{\pi\omega}\right) * \mathcal{F}_{Hi}\{f(\omega)\}. \quad (3.21)$$

Por otro lado, notamos que cualquier función puede representarse como la suma de su parte par ($E(\eta)$) e impar ($O(\eta)$), en particular $\mathcal{K}(\eta) = E(\eta) + O(\eta)$. Donde la parte par es $E(\eta) = (\mathcal{K}(\eta) + \mathcal{K}(-\eta)) / 2$ y la parte impar es $O(\eta) = (\mathcal{K}(\eta) - \mathcal{K}(-\eta)) / 2$.

Para una función causal se cumple que $\mathcal{K}(\eta) = 0$ si $\eta < 0$, según lo establecimos con la introducción de la función de Heaviside. A esto se debe que para un función causal $O(\eta) = \text{sgn}(\eta)E(\eta)$, con

$sgn(\eta)$ la función signo que es uno si η es positiva y es menos uno si η es negativa. Por lo que

$$\mathcal{K}(\eta) = (1 + sgn(\eta)) E(\eta). \quad (3.22)$$

La transformada de Fourier de \mathcal{K} es $\hat{\mathcal{K}} = \hat{E} + \mathcal{F}\{sgn(\eta)E(\eta)\}$, que se convierte en

$$\hat{\mathcal{K}} = \hat{E} + i \left(-\frac{1}{\pi\omega} \right) * \hat{E}, \quad (3.23)$$

donde el segundo término es la transformada de Hilbert de \hat{E} , que se reescribe con ayuda de la Ec. (3.21) como

$$\hat{E} = - \left(-\frac{1}{\pi\omega} \right) * \hat{O}. \quad (3.24)$$

De forma complementaria tenemos que

$$\hat{O} = \left(-\frac{1}{\pi\omega} \right) * \hat{E}. \quad (3.25)$$

Las ecuaciones 3.24-3.25 son consecuencia de la exigencia de una función de respuesta causal. Cuando dos funciones satisfacen estas ecuaciones se dice que son un par de Hilbert, en el caso particular donde se trata de la parte par e impar de la susceptibilidad generalizada se les conoce como *relaciones de Kramers-Krönig* (65).

Notemos que $\hat{\mathcal{K}}(\omega)$ es una función que toma valores complejos y tiene argumento real, al calcular su complejo conjugado tenemos que

$$\hat{\mathcal{K}}^* = \hat{E}^* - i \left(-\frac{1}{\pi\omega} \right) * \hat{E}^*, \quad (3.26)$$

donde $\hat{E}^* = \hat{E}$ puesto que la transformada de Fourier de una función real y par, también es real y par (65). La expresión anterior se reescribe como $\hat{\mathcal{K}}^*(\omega) = \hat{E} + i \left(\frac{1}{\pi\omega} \right) * \hat{E}$, es decir que

$$\hat{\mathcal{K}}^*(\omega) = \hat{\mathcal{K}}(-\omega). \quad (3.27)$$

Cuando una función cumple la Ec. (3.27) se dice que es una función hermítica.

Al igual que hicimos con la función de memoria, podemos escribir a una función hermítica $f(\omega)$ en términos de su parte par que en principio suponemos compleja, $e(\omega) = e' + ie''$, y su parte impar también compleja, $o(\omega) = o' + io''$. Es decir $f(\omega) = e' + o' + i(e'' + o'')$. La condición hermítica nos dice que $f(-\omega) = f^*(\omega)$, explícitamente

$$e'(\omega) + o'(\omega) - i(e''(\omega) + o''(\omega)) = e'(-\omega) + o'(-\omega) + i(e''(-\omega) + o''(-\omega)), \quad (3.28)$$

por ser funciones pares e impares tenemos que $e(-\omega) = e(\omega)$ y $o(-\omega) = -o(\omega)$, entonces $e'(\omega) + o'(\omega) - i(e''(\omega) + o''(\omega)) = e'(\omega) - o'(\omega) + i(e''(\omega) - o''(\omega))$, esto implica que $o' = 0$ y $e'' = 0$. Derivado de este resultado afirmamos que para una función hermítica su parte real es par y su parte imaginaria es impar. Podríamos haber notado este comportamiento en la susceptibilidad térmica desde la expresión Ec. (3.23), ya que \hat{E} es una función real, pero quisimos aprovechar la oportunidad para generalizar el resultado a las funciones hermíticas.

En resumen, una susceptibilidad generalizada compleja $\hat{\mathcal{K}}$ describe correctamente una relación lineal causal si sus partes real ($\hat{\mathcal{K}}'$) e imaginaria ($\hat{\mathcal{K}}''$) son pares de Hilbert, es decir, satisfacen las relaciones de Kramers-Krönig. Resultado de la hermiticidad de la susceptibilidad encontramos que $\hat{\mathcal{K}}'$ es una función par, mientras que $\hat{\mathcal{K}}''$ es impar.

Hasta este momento se ha supuesto que la transformada de Hilbert existe para cada una de las componentes de $\hat{\mathcal{K}}$, por lo que se requieren funciones que sean analíticas e integrables en cualquier intervalo finito (66). La exigencia de obtener transformaciones finitas se garantiza si la susceptibilidad es cuadrado-integrable (67), esto es

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\mathcal{K}}(\omega)|^2 d\omega < C, \quad (3.29)$$

con C una constante. Condición que es equivalente a pedir que

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |\hat{\mathcal{K}}(\omega)|^2 = 0. \quad (3.30)$$

Algunas funciones que prometen ser buenas susceptibilidades no cubren este requisito, en su lugar satisfacen la condición débil

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |\hat{\mathcal{K}}(\omega)|^2 = C. \quad (3.31)$$

Si definimos $\hat{\mathcal{K}}_{\infty} = \sqrt{C}$, al hacer el pequeño truco de reescribir la susceptibilidad como $\hat{\mathcal{K}} - \hat{\mathcal{K}}_{\infty}$, garantizamos que la nueva susceptibilidad es cuadrado integrable. La parte imaginaria no presenta modificaciones, mientras que la parte real pasa a ser $\hat{\mathcal{K}}' - \hat{\mathcal{K}}'_{\infty}$.

Con esta modificación establecemos que las relaciones de Kramers-Krönig (64) se escriben de forma explícita como

$$\hat{\mathcal{K}}'(\omega) = \hat{\mathcal{K}}_{\infty} + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathcal{K}}''(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega}, \quad (3.32)$$

y

$$\hat{\mathcal{K}}''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathcal{K}}'(\tilde{\omega}) - \hat{\mathcal{K}}'_{\infty}}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega}. \quad (3.33)$$

Hemos introducido a P que denota el valor principal de la integral, corrección pertinente a la definición que hicimos de la transformada de Hilbert (Ec. (3.20)). El valor principal de un función compleja es un método de integración que permite calcular integrales impropias que divergen alrededor de uno o varios puntos (66), consiste en trabajar con la simetría de las funciones para establecer intervalos o contornos de integración apropiados para garantizar la convergencia de la integración¹.

De acuerdo al teorema de Tichmarsh (68), que la susceptibilidad satisfaga las relaciones de Kramers-Krönig es una condición necesaria y suficiente para afirmar que se está describiendo un fenómeno lineal causal. Cabe decir que nuestra construcción muestra la necesidad pero no la suficiencia. A continuación usamos este resultado para estudiar a la ley de Fourier, a la ecuación de Cattaneo y al modelo de doble retardo con el objetivo de calificarlos en la clave del principio de causalidad.

3.1.0.2. Relaciones de Kramers-Krönig para el caso térmico

Evaluamos las relaciones de Kramers-Krönig para cada modelo. En primer lugar determinamos $\hat{\mathcal{K}}_\infty$, que para funciones cuadrado integrables es cero. A continuación podremos sustituir cada susceptibilidad en las Ecs. (3.32)-(3.33).

En la Tabla 3.1 se encuentra el valor de $\hat{\mathcal{K}}_\infty$ para cada modelo. Notamos que en la ley de Fourier la susceptibilidad es la conductividad térmica, por lo que al forzarla a ser de cuadrado integrable nos lleva al resultado inútil de tener una susceptibilidad nula y no tiene sentido siquiera plantear las relaciones de KK. En el caso de Cattaneo, la susceptibilidad ya es de cuadrado integrable. Mientras que para el modelo de doble retardo sí funciona la redefinición de la susceptibilidad con

¹Por la sutileza del método nos es conveniente exponer un ejemplo, sea $a > 1$ y

$$f(x) = \int_{-a}^a \frac{dx}{x},$$

esta función tiene problemas en $x = 0$, por lo que no podemos emplear el teorema fundamental del cálculo, en su lugar separamos la integral

$$\int_{-a}^a \frac{dx}{x} = \lim_{\alpha \rightarrow 0^-} \int_{-a}^{-\alpha} \frac{dx}{x} + \lim_{\beta \rightarrow 0^+} \int_{\beta}^a \frac{dx}{x} = \left(\lim_{\alpha \rightarrow 0^-} Ln|-\alpha| - Ln| - a| \right) + \left(\lim_{\beta \rightarrow 0^+} Ln|\beta| - Ln(a) \right),$$

notamos que a pesar de que $Ln(a)$ esté bien definido, esta integral diverge debido a los términos que rodean al cero. Para garantizar su convergencia se toma en cuenta la simetría de la función, pues se espera que la discontinuidad de la función *mida* lo mismo en los valores positivos y negativos, se propone entonces que $\alpha = \beta = \epsilon$, con lo que

$$\int_{-a}^a \frac{dx}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-a}^{-\epsilon} \frac{dx}{x} + \int_{\epsilon}^a \frac{dx}{x} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (Ln|-\epsilon| - Ln(\epsilon)) - 2Ln(a) = -2Ln(a).$$

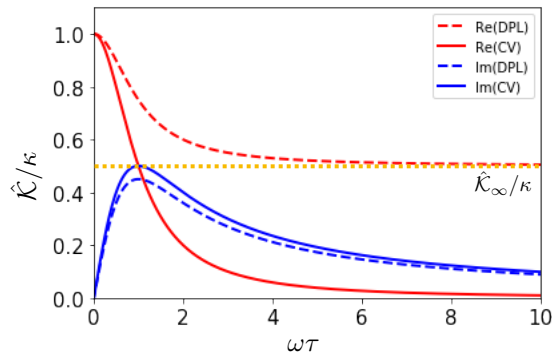
La simetría de la función y la elección apropiada de los límites (contorno) de integración determinan el valor principal de la función. En el caso de la integración compleja extendemos la idea de la vecindad que aísla a la discontinuidad $(-\epsilon, \epsilon)$ a contornos de integración de radio ϵ (66), por lo que

$$P \int_C f(z) dz = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{C(\epsilon)} f(z) dz.$$

Tabla 3.1: Evaluación de $\hat{\mathcal{K}}_\infty$ para los distintos modelos de conducción.

Modelo	$\hat{\mathcal{K}}_\infty$
Ley de Fourier	κ
Ecuación de Cattaneo	0
Modelo de doble retardo	$\kappa(\tau_T/\tau)$

$\hat{\mathcal{K}}_\infty = \kappa(\tau_T/\tau)$. En la Figura 3.2 graficamos las partes real e imaginaria de la susceptibilidad térmica sin modificar como función de $\omega\tau$, las líneas sólidas corresponden al modelo de Cattaneo, las líneas segmentadas al modelo de doble retardo con la razón de tiempos de respuesta $r = \tau_T/\tau = 0.5$, la línea amarilla punteada corresponde a $\hat{\mathcal{K}}_\infty$.


Figura 3.2: Partes real e imaginaria de la susceptibilidad térmica normalizada $\hat{\mathcal{K}}/\kappa$ para la ecuación de Cattaneo y el modelo de doble retardo. Usamos la razón de tiempos de respuesta $r = \tau_T/\tau = 0.5$

Ya podemos evaluar las relaciones de KK. Nos conviene comenzar con el modelo de doble retardo y después tomar el límite $\tau_T \rightarrow 0$. En caso de cumplir las relaciones de KK, la integral impropia I , que definimos a continuación, debe ser igual a $\hat{\mathcal{K}}''$,

$$I = -\frac{\kappa(\tau - \tau_T)}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{\omega}}{(\tilde{\omega} - \omega)(1 + (\tilde{\omega}\tau)^2)} d\tilde{\omega}. \quad (3.34)$$

Calculamos I usando el teorema integral de Cauchy (69) para los polos simples del semi-plano superior, que están en $z_1 = \omega$ y $z_2 = i/\tau$, sus respectivos residuos son $Res(f, z_1) = 1/(\tau(1 + (\omega\tau)^2))$ y $Res(f, z_2) = -i(1 - i\omega\tau)/(2\tau(1 + (\omega\tau)^2))$. El contorno de integración y sentido de la trayectoria son indicados en la Figura 3.3, indicamos los dos polos con cruces.

Con este cálculo encontramos que se satisface la Ec. (3.33)

$$\hat{\mathcal{K}}''(\omega) = -\frac{\kappa(\tau - \tau_T)}{\pi} (\pi i Res(f, z_1) + 2\pi i Res(f, z_2)). \quad (3.35)$$

Análogamente, la parte real de la susceptibilidad del modelo de doble retardo se deriva de su

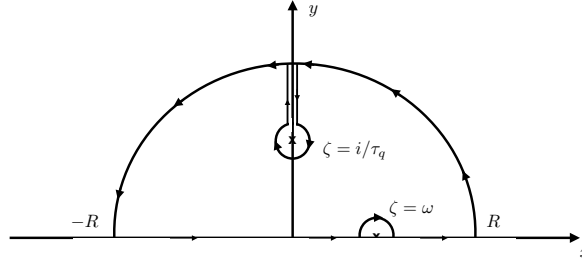


Figura 3.3: Contorno de integración donde tomamos el límite $R \rightarrow \infty$. La localización de los polos se indica con cruces. Tanto el modelo de Cattaneo como el de doble retardo tienen los mismos polos.

parte imaginaria. En consecuencia al suponer que $\hat{\mathcal{K}}_\infty$ y τ_T son nulos, recuperamos la susceptibilidad del caso de Cattaneo y también satisface las relaciones de KK.

El uso más frecuente de las relaciones de KK es en espectroscopia óptica, en donde el índice de refracción y el coeficiente de absorción están relacionados (70). Otra ventaja de estas relaciones, es que proveen un criterio para encontrar valores admisibles para las susceptibilidades. Por ejemplo, para el caso electromagnético con la permitividad eléctrica o la permeabilidad magnética (71); para el análisis de materiales viscoelásticos (72); o para el caso de ondas acústicas donde se relacionan la velocidad de grupo y la atenuación de la onda (73).

Buscamos exportar la aplicación experimental de las relaciones de KK al caso térmico, ya sea porque es suficiente conocer sólo una de las partes real o imaginaria de la susceptibilidad, o por un caso más elemental, tal que se demuestren experimentalmente las relaciones de KK y con ello se valide alguno de los modelos de conducción de calor de respuesta lineal causal.

La causalidad que está detrás de las relaciones de KK se conoce como causalidad estricta, significa que el futuro no puede determinar el presente. Esta interpretación de la causalidad no es equivalente a la que se estudia en relatividad para sistemas homogéneos, que establece que una señal no puede propagarse más rápido que la velocidad de la luz (74, 75).

Es común emplear un tipo de representación de las componentes de la susceptibilidad que se conoce como diagrama de Cole-Cole o de Argand (76). Este diagrama es una gráfica de $\hat{\mathcal{K}}'$ como variable independiente y $\hat{\mathcal{K}}''$ como variable dependiente, relación que se parametriza con la frecuencia $\omega \in (0, \infty)$.

En la Figura 3.4 mostramos el diagrama de Cole-Cole para la susceptibilidad térmica con distintos valores de la razón de tiempos de retardo $r = \tau_T/\tau$. La línea segmentada corresponde al modelo de Cattaneo ($r = 0$), mientras que las líneas sólidas al modelo de doble retardo ($r = \tau_T/\tau \neq 0$). Para el caso de Cattaneo observamos la forma circular típica de relaciones de dispersión causales con un sólo tiempo de retardo τ , notamos que la curva cruza al eje horizontal ($\hat{\mathcal{K}}'/\kappa$) en 0 y 1, identificamos

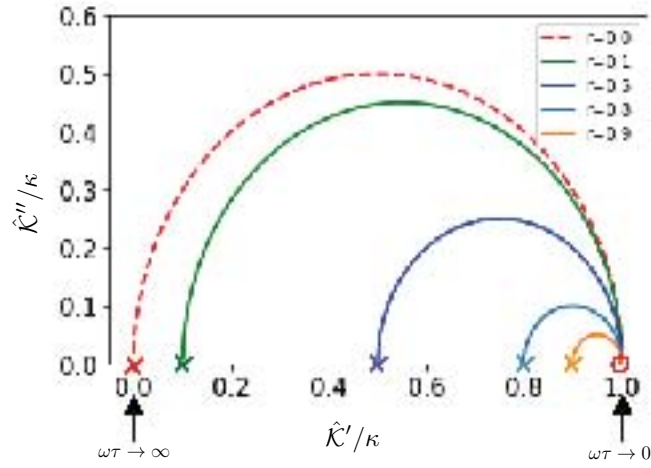


Figura 3.4: Diagrama de Argand de la susceptibilidad térmica para distintos valores de $r = \tau_T/\tau$, parametrizada con $\omega\tau$, donde $\omega \in (0, \infty)$. El caso $r = 0$ corresponde al modelo de Cattaneo. Marcamos las intersecciones de la relación de dispersión con el eje horizontal, las cruces corresponden al caso límite $\omega\tau \rightarrow \infty$, para $\omega\tau = 0$, el caso estático, se marca con un círculo.

el último valor como el caso estático $\hat{\mathcal{K}}_0/\kappa = 1$, las flechas indican los dos cruces. El caso del doble retardo tiene a $0 < r < 1$, para estas curvas observamos que el primer cruce con el eje horizontal es en $\hat{\mathcal{K}}_\infty/\kappa$, caso límite que identificamos con una cruz para cada valor de r . Este valor se corre a la derecha conforme se vuelven comparables los tiempos de retardo, es decir, al disminuir el tiempo que transcurre entre el impulso y la respuesta. Para todas las curvas el segundo cruce es en $\hat{\mathcal{K}}_0/\kappa$. El valor más alto de $\hat{\mathcal{K}}''/\kappa$ corresponde a $\omega\tau = 1$, que ocurre para $\hat{\mathcal{K}}' = (\hat{\mathcal{K}}_0 - \hat{\mathcal{K}}_\infty)/2$.

En el valor de $\tau_T = \tau$, la curvas se colapsan a un punto dado por $\hat{\mathcal{K}}' = \kappa$ y $\hat{\mathcal{K}}'' = 0$. Se pierde el comportamiento elíptico de la susceptibilidad, esto nos indica que en la condición de iguales tiempos de retardo el modelo de doble retardo no respeta las relaciones de KK, es decir, se rompe la causalidad. Para entender este resultado consideramos la ecuación de conservación de la energía sin fuentes

$$\nabla \cdot \vec{q}(\vec{r}, t) = C_v \frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t). \quad (3.36)$$

Como hicimos con la ley de Fourier, usamos la ecuación de conservación de la energía junto a la ecuación constitutiva que describe el modelo de doble retardo para obtener una EDP para $T(\vec{r}, t)$, dada por

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\tau}{\alpha} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \nabla^2 T + \tau_T \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 T. \quad (3.37)$$

Recordemos que estamos discutiendo el caso $\tau_T = \tau$, tal que la Ec. (3.37) se reescribe como

$$\frac{\partial}{\partial t} U(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\tau} U(\vec{r}, t), \quad (3.38)$$

donde definimos

$$U(\vec{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla^2 T. \quad (3.39)$$

La solución de la Ec. (3.38) es

$$U(\vec{r}, t) = U_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.40)$$

donde U_0 es la condición inicial (62). Al sustituir la función U en la Ec. (3.39) encontramos que la ecuación de doble retardo coincide con la ecuación de difusión con un término de fuente que decae exponencialmente. Entonces, para $\tau_T = \tau$, en el modelo de doble retardo obtenemos un caso de conducción de calor de tipo difusivo, que no satisface las relaciones de KK, como lo vimos en el diagrama de Cole-Cole (Figura 3.4).

Las relaciones de Kramers-Krönig proveen una prueba de consistencia física de los modelos de respuesta lineal, por un lado prueban la causalidad, mientras que por otro, la exigencia de funciones cuadrado integrables se relaciona con la imposibilidad de que los sistemas físicos respondan a estímulos de frecuencias infinitas (74). Las relaciones de KK funcionan como criterio evaluador de buenos y malos modelos de respuesta lineal, de manera adyacente reducen la información necesaria para estudiar la susceptibilidad de un sistema y basta determinar únicamente la parte real o la imaginaria de esta función, pero no ambas. Por estos motivos defendemos a las relaciones de KK como herramienta de estudio para discutir los modelos de conducción de calor.

Demostremos que la ecuación de Cattaneo es consistente con el principio de causalidad porque satisface las relaciones de KK. El modelo de doble retardo las satisface siempre que $\tau_T \neq \tau$, desventaja que se suma a la incorporación del tiempo de respuesta τ_T en el gradiente de temperatura, lo que nos parece inconsistente con la argumentación que lo origina, que dice debe considerarse causalidad también en la ecuación de conservación de la energía (62), por lo cual hemos descrito esta suposición como arbitraria. Finalmente, la ley de Fourier no admite siquiera el planteamiento de las relaciones de KK, consistente con la suposición de respuesta instantánea ante perturbaciones térmicas.

Los términos de la susceptibilidad de un fenómeno ondulatorio usual tienen la característica de que la parte imaginaria describe cómo el sistema disipa energía, mientras que la parte real describe cómo se propaga la señal (velocidad de fase). Las relaciones de KK apuntan la relación entre la propagación y la disipación de las ondas, mejor conocida como relación de dispersión. En la siguiente sección nos preguntamos si el problema de conducción de calor causal, que de ahora en adelante se refiere únicamente al modelo de Cattaneo, se puede identificar con un fenómeno ondulatorio. Es decir, que si la señal térmica se propaga como lo haría una señal ondulatoria, entonces podemos

extender la interpretación de los términos de la susceptibilidad de ondas al caso de la conducción térmica.

3.2. Ondas térmicas

Con la introducción de un retardo entre la perturbación y la respuesta térmica en el modelo difusivo de conducción de calor llegamos a la ecuación de Cattaneo (Ec. (3.8)). Se trata de una EDP vectorial que depende de dos funciones, el flujo de calor y el campo de temperatura. Al conectar con la ecuación de conservación de la energía, $\nabla \cdot \vec{q} + \frac{\partial u}{\partial t} = s$, llegamos a una EDP hiperbólica sólo para la temperatura, dada por

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -\frac{1}{\kappa} \left(s + \tau \frac{\partial s}{\partial t} \right). \quad (3.41)$$

Definimos nuevamente a $v = \sqrt{\alpha/\tau}$, parámetro que tiene unidades de velocidad y se identifica con la velocidad de propagación de la perturbación térmica (77). Notamos que cuando $\tau \rightarrow 0$, la velocidad se va infinito y se recupera la ley de Fourier, consistente con la interpretación de que el modelo difusivo predice una propagación de las perturbaciones térmicas con velocidad infinita. A diferencia de la ley de Fourier, ésta es una ecuación de segundo orden en el tiempo y hay un término de inercia en la fuente, dado por $\tau \dot{s}$.

Las Ecs. (3.41) y (3.8) se trabajan como ecuaciones equivalentes, y se conocen como ecuación de Cattaneo-Vernotte. Este modelo de conducción de calor es válido para sistemas donde $T \gg 0$ K, $Kn \ll 1$ y $t^* \sim \tau_0$.

La ley de Fourier tiene asociada una EDP parabólica, esto significa que la influencia de las condiciones iniciales se debilita para tiempos lejanos, las condiciones de frontera tienen mayor influencia en el comportamiento de la temperatura y para una región acotada se sigue un principio de máximo. En cambio, la ecuación de Cattaneo describe el fenómeno de conducción de calor con una EDP hiperbólica que no preserva las características de las ecuaciones parabólicas. Las soluciones de EDP hiperbólicas están asociadas a comportamientos ondulatorios, resultado directo de que se suponga una velocidad de propagación finita de la perturbación térmica.

La ecuación de Cattaneo aparece en electromagnetismo con el nombre de ecuación del Telegrafista, describe la propagación de ondas electromagnéticas en un medio conductor (4). Las soluciones se caracterizan por tener vectores de onda complejos, la consecuencia de esto es que las ondas propagándose en medios conductores se atenúan, un caso particular de estas ondas da lugar a ondas evanescentes (78).

La ecuación de Cattaneo admite soluciones de tipo ondulatorias, nos preguntamos si esto nos

permite concluir que el modelo de conducción causal predice que el fenómeno de conducción de calor es de tipo ondulatorio para $t^* \sim \tau_0$. Para abordar esta discusión establecemos una definición precisa de lo que es una onda.

Tomamos la definición de onda de Whitham (1974) (79), ésta es lo suficientemente general para considerar que hay ondas que pueden no ser solución de ecuaciones hiperbólicas. Entenderemos por onda a *cualquier señal reconocible que es transferida desde una parte de un medio a otra parte con una velocidad de propagación reconocible*. Por señal reconocible se refiere a alguna característica de la perturbación tal que su posición puede ser determinada en cualquier tiempo. La representación matemática de estas señales, que designaremos por U , depende de la posición y el tiempo, es decir $U = U(\vec{r}, t)$. La dinámica de esta señal se establece a través de una EDP.

Para facilitar la notación nos restringimos al caso unidimensional donde $U = U(x, t)$. Una solución fundamental que describe a una onda está dada por $U(x, t) = f(x - vt)$, con v la velocidad de propagación *reconocible* (80). Soluciones así son conocidas como de tipo onda viajera, f describe el perfil de la señal, mientras que el argumento indica cómo al avanzar el tiempo, el perfil es trasladado a lo largo del eje x , así que se observa el traslado de las condiciones iniciales o perturbación inicial.

A continuación vamos a comprobar que la ecuación de Cattaneo admite soluciones de tipo onda viajera, mostramos con eso que la señal dada por el campo de temperatura presenta un comportamiento de tipo ondulatorio, a esas soluciones les llamamos *ondas térmicas* a lo largo de este trabajo. En (81) proponen otro método para encontrar las soluciones de tipo onda viajera a la ecuación de Cattaneo.

La ecuación de Cattaneo unidimensional sin fuentes queda como

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (3.42)$$

Comenzamos proponiendo la solución $T(x, t) = f(x - vt) = f(\xi)$. Calculamos las derivadas respecto a x y t usando la regla de la cadena, de donde

$$-\frac{v}{\alpha} \frac{df}{d\xi} = 0, \quad (3.43)$$

se obtiene que $f(\xi)$ es constante, por lo que no funciona como onda viajera.

Pasamos a un caso más general, proponemos $T(x, t) = U(\xi(x, t), \eta(x, t))$, con $\xi = x - vt$ y η por determinar. Volvemos a sustituir en la ecuación de Cattaneo

$$\frac{v}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial \eta} - \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) = 4 \frac{\partial^2 T}{\partial \xi \partial \eta}, \quad (3.44)$$

y separamos variables $T(\xi, \eta) = f(\xi)g(\eta)$, entonces

$$\frac{v}{\alpha} \left(\frac{g'}{g} - \frac{f'}{f} \right) = 4 \frac{f'}{f} \frac{g'}{g}. \quad (3.45)$$

En general esta ecuación no es separable, para que lo sea suponemos que $g'/g = r$ con r constante, de donde $g(\eta) = e^{r\eta}$. De aquí obtenemos

$$\frac{f'}{f} = \frac{r}{1 + 4\frac{\alpha}{v}r}, \quad (3.46)$$

entonces $f(\xi) = \exp\left(\frac{r}{1+4\alpha r/v}\xi\right) = e^{s(x-vt)}$, con la constante $s = \frac{r}{1+4\alpha r/v}$.

Se tiene que $T(x, t) = e^{r\eta(x,t)}e^{s(x-vt)} = g(\eta)f(x - vt)$, hasta ahora η es desconocida. Para que la solución sea de tipo onda viajera es suficiente proponer $\eta = t$, entonces

$$T(x, t) = e^{rt}f(x - vt). \quad (3.47)$$

Esto cubre la condición necesaria para que podamos identificar a la temperatura, solución de la ecuación de Cattaneo, como una señal que se propaga como una onda viajera siempre que podamos determinar r . Del método para llevar EDPs a su forma canónica (28) se encuentra que $r = -1/2\tau$.

En Salazar (2006) (82) se objeta que las soluciones de Cattaneo sean ondas. Considera que la característica más relevante del movimiento ondulatorio es que la energía es transferida de un lugar en el espacio a otro sin transportar masa. Define como energía térmica transportada al promedio temporal del flujo de calor, $\langle \vec{q} \rangle$. De forma explícita calcula el flujo de calor de un sistema unidimensional homogéneo semiinfinito que es iluminado por un haz de luz modulado a frecuencia ω . Encuentra que en este caso $\langle \vec{q} \rangle = 0$ para un ciclo y con ello concluye que las soluciones a la ecuación de Cattaneo no satisfacen la característica principal de un movimiento ondulatorio.

Este criterio se establece una vez hecho el paralelismo entre el fenómeno de conducción y la propagación de ondas electromagnéticas. El flujo de calor \vec{q} mide el flujo de energía térmica por unidad de área por unidad de tiempo, sus unidades son de $[\text{W m}^{-2}]$. En el caso electromagnético el vector de Poynting $\vec{S}(\vec{r}, t)$ (83) se define como el flujo de energía transferida por las ondas electromagnéticas por unidad de área por unidad de tiempo, sus unidades también son de $[\text{W m}^{-2}]$. Se define como $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, con \vec{E} el vector de campo eléctrico y \vec{H} el campo de magnetización, \vec{S} representa el flujo instantáneo generado por estos campos. Al tomar en cuenta que los campos son oscilantes se observa que las amplitudes varían entre su valor máximo y mínimo, por este hecho es que se usa el promedio temporal durante un ciclo, que mide la energía electromagnética transferida por unidad de área en un periodo. Dado que el campo de magnetización es proporcional al campo eléctrico, se encuentra que el vector de Poynting es proporcional al cuadrado de \vec{E} , se trata de una cantidad

definida positiva a integrar en un ciclo, hecho que se traduce en que el promedio temporal del vector de Poynting es no nulo y mide la energía transportada por las ondas electromagnéticas.

Siguiendo la analogía del flujo de calor \vec{q} con \vec{S} , la energía transferida por una perturbación térmica en un ciclo de tamaño Δt está dada por

$$\langle \vec{q} \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \vec{q}(\vec{x}, t) dt.$$

Podemos sustituir de forma explícita el flujo de calor, lo que nos da dos integrales

$$\langle \vec{q} \rangle = -\frac{\kappa}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \int_{-\infty}^t \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} \nabla T(\vec{r}, t') dt' dt. \quad (3.48)$$

Notamos que en este caso la proporcionalidad del flujo de calor es lineal con el campo de temperatura y no se garantiza su positividad. Cuando el perfil de la temperatura es armónico, Salazar presenta que este término se anula, lo cual ocurre si no se toma en cuenta la exponencial en el tiempo.

Para el caso unidimensional, encontramos que la ecuación de Cattaneo admite soluciones de la forma $T(x, t) = e^{rt} f(x - vt)$, por lo que $\nabla T = e^{-t/2\tau} \frac{\partial}{\partial x} f(x - vt)$, con lo que la integral anidada de la Ec. (3.48) se aproxima como

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^t \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} \nabla T(x, t') dt' &\approx \hat{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \left(2\tau f(x - vt') e^{t'/2\tau} \Big|_{-\infty}^t \right) \\ &= \hat{e}_1 2e^{-t/2\tau} \frac{\partial}{\partial x} f(x - vt), \end{aligned} \quad (3.49)$$

al hacer la segunda integral tenemos que

$$\langle \vec{q} \rangle = -2\hat{e}_1 \frac{\kappa}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} e^{-t/2\tau} \frac{\partial}{\partial x} f(x - vt) dt, \quad (3.50)$$

que debido al término exponencial no se anula en un ciclo, a pesar de que la forma de $f(x - vt)$ sea armónica. En resumen, el argumento que Salazar expone no es suficiente para descartar que para $t^* \sim \tau_0$ las perturbaciones térmicas se propagan como un movimiento ondulatorio (amortiguado). En este trabajo defendemos la definición de onda de Whitham (79) y nos es suficiente para usar el término ondas térmicas al referirnos a la soluciones de la ecuación de Cattaneo, esto no significa que le asignemos todas las propiedades o comportamientos de una onda *usual* al fenómeno de conducción de calor, como discutimos en los siguientes capítulos.

Para profundizar en nuestro análisis de la ecuación de Cattaneo nos parece relevante presentar una breve revisión bibliográfica sobre las mediciones experimentales y estimaciones del tiempo de retardo τ .

3.3. El tiempo de respuesta τ

La ley de Fourier es la mejor aproximación al fenómeno de conducción de calor siempre que sean válidas sus condiciones de uso. De ser una buena aproximación, la ecuación de Cattaneo debe ajustarse bien a los resultados experimentales, sin embargo las condiciones para su uso son limitadas. Se trata de fenómenos rápidos que no son fáciles de implementar y medir, en gran medida esto ha sido un obstáculo para que sea aceptada o refutada. Hasta nuestros días no hay suficientes datos experimentales que aporten a resolver esto, motivación de la discusión que presentamos a continuación sobre las opciones experimentales que existen para acceder al tiempo de respuesta τ .

La evaluación del tiempo de respuesta τ es crucial para que esta propuesta sea válida. ¿Cuál es su orden de magnitud?, ¿es significativo su valor?, ¿para qué materiales?. En Chester (1963) (84) plantean que para sistemas donde los portadores de calor mayoritarios son fonones, el tiempo de respuesta está asociado con el tiempo de comunicación entre fonones para que dé inicio el proceso de colisiones, es decir, que está asociado al tiempo de relajación τ_0 . Suponen que los fonones tienen la misma velocidad promedio en cada dirección, $V = v_x = v_y = v_z$ y proponen que la velocidad de las ondas térmicas está dada como

$$v^2 = \frac{1}{3}V^2, \quad (3.51)$$

la velocidad¹ de los fonones se calcula con el camino libre medio y el tiempo de relajación, $V = \ell_{th}/\tau_0$. De esta substitución se encuentra que

$$\tau = \frac{3}{V^2}\alpha. \quad (3.52)$$

Los fonones se clasifican en términos de su dirección de polarización. Si la oscilación entre átomos vecinos ocurre en el mismo sentido se llaman modos acústicos, si la oscilación ocurre en sentido contrario se llaman modos ópticos (18). Son los modos acústicos los que mayoritariamente desempeñan el transporte de energía a través del arreglo de átomos, además la velocidad de propagación del sonido en dicho arreglo coincide con la velocidad de grupo V . En Chester (1963) (84) se propone que la observación de soluciones de la ecuación de Cattaneo, que hemos designado como ondas térmicas, coinciden con el fenómeno de *segundo sonido* en sólidos. Este fenómeno se refiere al caso en que la transferencia de calor ocurre a través de un fenómeno similar a la propagación de sonido en fluidos, por lo que se caracteriza por presentar poca disipación y muy altas conductividades térmicas, se ha observado en helio líquido a bajas temperaturas (85). Las condiciones para la observación de segundo

¹Modificamos la notación de la velocidad promedio de los fonones a V para no generar confusión con la velocidad de Cattaneo v .

sonido en líquidos y sólidos son muy específicas (86), por lo que nos distanciamos de la propuesta de (84), por ejemplo en (87) descartan que la ecuación de Cattaneo describa apropiadamente la presencia de segundo sonido en grafito a 200 K, ya que hay discrepancias entre las velocidades de propagación de las soluciones de Cattaneo y las del segundo sonido.

Otro hecho a destacar de la propuesta de (84) es que la velocidad de las ondas térmicas es menor que la velocidad del sonido, se trata de propagación subsónica. Trabajos posteriores a éste (88, 89) proponen una interpretación distinta de τ , tal que v no está acotada por la velocidad de grupo de los fonones. Sugieren que para sistemas de estructura interna homogénea, τ coincide con el tiempo de relajación τ_0 . Mientras que para sistemas de estructura interna inhomogénea¹ predicen que $\tau > \tau_0$, llegando a tomar valores del orden de segundos. Es probable que los resultados presentados en (89) hayan detonado una serie de trabajos relacionados con el estudio de la propagación de calor en carne y tejidos biológicos, sin embargo este trabajo inicial es dudoso, alimentan a la ecuación de Cattaneo con tiempos de relajación del orden de 20 – 30 s, datos que son extraídos de un estudio de las propiedades físico-mecánicas de carne picada (90), en donde a partir de curvas experimentales de la viscosidad calculan el tiempo de relajación a esfuerzos de corte elásticos, y que emplean como equivalente al tiempo de respuesta.

Otro trabajo en carne de 1995 (91) se propuso aportar evidencia experimental de la naturaleza ondulatoria de la propagación del calor. Fijan una distancia x_p al interior del material bajo estudio (carne procesada) y determinan el tiempo de penetración t_p necesario para que la perturbación térmica alcance esa posición, con lo que obtienen

$$v = x_p/t_p. \quad (3.53)$$

Calculan la solución a la ecuación de Cattaneo y la ley de Fourier en su forma adimensional, las cuales comparan con sus resultados experimentales. La respuesta instantánea de la ley de Fourier implica que la propagación de calor es distinta de cero para todo valor $t/\tau > 0$ en x_p , mientras que la solución a Cattaneo comienza a ser distinta de cero a partir de $t = t_p$, con eso determinan la velocidad de propagación v y τ . Encuentran que para su muestra $\tau = 15.5$ s (2.1 s). La precisión y diseño experimental de este trabajo pueden ser cuestionados, pero mejoran la consistencia del valor de τ respecto a (89). Lo que podemos recuperar de este trabajo es que la aplicación de la ecuación de Cattaneo tiene potencial en el estudio de muestras biológicas caracterizadas por tener estructuras inhomogéneas, situación que exploramos en los siguientes capítulos.

En Joseph (1989) (92) se presenta una notable cronología de los trabajos teóricos y experimentales

¹Entienden por materiales con estructura interna inhomogénea como aquellos donde la conductividad térmica es una cantidad promedio que resulta de la superposición de múltiples mecanismos y características relacionadas a la transferencia de energía.

Tabla 3.2: Datos del tiempo de respuesta τ para distintos materiales reportados.

Material	Tiempo de respuesta τ	Referencia	Tipo de dato
Oro (películas delgadas)	12×10^{-12} s	(100)	Experimental
Metales	$10^{-9} - 10^{-11}$ s	(98)	Estimación
Músculo porcino	5.71 (0.11) s	(102)	Experimental
Músculo porcino	6.9 s	(11)	Experimental
Sangre	20 s	(11)	Experimental
Grasa porcina	5.02 (0.06) s	(102)	Experimental
Carne procesada	15.5 (2.1) s	(89)	Experimental

en torno a las *ondas de calor*¹, entre ellas las soluciones a la ecuación de Cattaneo. Los trabajos recorren tópicos diversos: la deducción de esta ecuación a partir de la teoría cinética de gases con la ecuación de transporte de Boltzmann, como un caso límite del problema de caminatas aleatorias y con la modificación de las relaciones de simetría de Onsager; la obtención de la velocidad v y el tiempo de respuesta τ ; la consistencia termodinámica de la ecuación de CV; las condiciones de validez del modelo y propuestas experimentales para comprobarlo; el fenómeno de segundo sonido en sólidos como evidencia experimental de las ondas térmicas; predicciones a partir de las soluciones numéricas y analíticas a la ecuación de CV. Se trata de una basta colección de trabajos dedicados a la conducción de calor causal, en su mayoría son viejos, muchos de los retos experimentales que enuncian ya han sido superados y aún así la disponibilidad de datos experimentales es escasa.

Coincidimos con la perspectiva de Ordoñez (2009) (93), donde plantea que es necesario proponer e implementar metodologías que establezcan las condiciones para que los efectos *hiperbólicos* de la conducción de calor sean observados y que sirvan para medir el tiempo de respuesta de los materiales. Otros trabajos tienen esta perspectiva, algunos exponen una metodología (94, 95, 96, 97, 98) y otros reportan sus datos experimentales (11, 99, 100, 101).

Se manejan algunos valores del tiempo de respuesta de forma errónea, similar al uso de datos para la carne picada (90). Por ejemplo, son confundidos el tiempo de respuesta y el tiempo de relajación térmica de tejidos biológicos, éste último es definido como el tiempo necesario para que una muestra reduzca a la mitad la temperatura máxima que alcanzó al haber sido iluminada por una fuente láser (103). Por otro lado hay trabajos que estudian cómo la variación de los tiempos de respuesta de los sistemas modifica el proceso de conducción de calor (101, 104). En resumen, es una tarea primordial la medición de los tiempos de respuesta para que el modelo causal sea útil.

¹Heat waves en inglés.

Los múltiples trabajos sobre la ecuación de Cattaneo, en su mayoría teóricos, nutren la hipótesis de la propagación de perturbaciones térmicas con velocidad finita, se camina hacia el entendimiento de la conducción de calor en fenómenos *rápidos*, pero el paso decisivo al respecto debe venir de la evidencia experimental. En este trabajo presentamos dos problemas cuyo eje conductor es la ecuación de Cattaneo, ambos teóricos, pero que pretenden mostrar una ruta experimental para demostrar la validez del modelo causal.

En este capítulo exponemos la posibilidad de construir espejos de Bragg para soluciones de la ecuación de Cattaneo, resultado que no es reproducible si se emplean soluciones a la ley de Fourier. Estos espejos se consiguen al alternar capas de materiales con propiedades térmicas contrastantes. Definimos la reflectividad y reflectancia para ondas térmicas y empleamos el formalismo de matriz de transferencia para obtener la reflectancia de un sistema completo con un número finito de capas. Con ayuda del teorema de Floquet extendemos el sistema finito a un sistema periódico con un número infinito de capas y lo usamos para construir la estructura de bandas térmica.

4.1. Metamateriales térmicos

En el capítulo 2 exploramos la posibilidad de fabricar materiales con propiedades térmicas efectivas distintas a las propiedades de los materiales que los componen. Construimos una teoría de medio efectivo de tipo Maxwell-Garnett para determinar la conductividad térmica total de un sistema constituido por una matriz homogénea en donde hay embebidas N partículas idénticas de una geometría altamente simétrica. De este capítulo retomamos la capacidad de construir sistemas o estructuras que tienen propiedades físicas distintas a las que podrían presentarse en la naturaleza, las cuales reciben el nombre de *metamateriales* (105). Un caso muy divulgado es el de sistemas con índices de refracción negativos y que permite la fabricación de mantos de invisibilidad (106), frecuentemente se asocia la existencia de metamateriales al caso óptico, sin embargo puede extenderse a cualquier fenómeno que permita la manipulación de la transferencia de ondas en sistemas con estructura heterogénea. El diseño de estructuras que permitan el control del transporte de calor es una de estas posibilidades, aunque el concepto de metamateriales térmicos no se limita al transporte de calor de tipo ondulatorio (107).

Los materiales laminados o multicapa son metamateriales, se obtienen al apilar capas de materiales con propiedades físicas distintas tal que el grosor de cada capa es mucho menor que su longitud y altura, esto reduce los sistemas en tres dimensiones a una dimensión, la de la propagación de la perturbación en cuestión (en la dirección del grosor). En el diseño del apilamiento se pueden variar

el ancho de cada capa, el orden, la periodicidad y el contraste entre sus propiedades físicas. Cada una de estas características repercute en el comportamiento efectivo del sistema completo.

En Esquivel (1993) (108) estudian la propagación de ondas elásticas en sistemas multicapa, aprovechan el paralelismo que presentan estos sistemas respecto a la estructura de bandas electrónica que aparece en cristales, es así que construyen la estructura de bandas para sistemas periódicos multicapa y que identifican como superlattices, conceptos que retomamos más adelante. Siguiendo este razonamiento abordamos el estudio de la propagación de ondas térmicas en sistemas multicapa. Exponemos la posibilidad de manipular el flujo de calor de tipo Cattaneo a través del uso de estructuras artificiales que nombramos *espejos de Bragg térmicos*, por su analogía con el caso óptico.

4.1.1. El sistema

En el capítulo 1 establecimos el esquema de un arreglo periódico de átomos como modelo para estudiar el proceso de conducción de calor en sólidos cristalinos, a esta estructura se le conoce como *lattice*, un anglicismo frecuentemente usado en física. El uso de lattices unidimensionales se extiende al caso de los sistemas laminados periódicos, en donde cada capa cumple la función de los átomos, mientras que el número mínimo p de capas que se repite corresponde al periodo, en este trabajo esto es lo que identificaremos como *lattice térmica*.

Consideramos un arreglo de N capas apiladas con contacto térmico perfecto entre ellas tal que el eje x es perpendicular a las interfaces. El estrato j tiene un ancho d_j con propiedades térmicas (α_j, v_j) , la difusividad y velocidad térmica, respectivamente. La primera interface se coloca en $x_0 = 0$, mientras que la última se encuentra en $x_N = d_1 + \dots + d_N = L$. Al exterior del sistema laminado se tienen dos regiones: para $x < x_0$, hay un medio inicial con propiedades térmicas (α_0, v_0) ; para la región $x > x_N$, hay un sustrato caracterizado por (α_s, v_s) , como mostramos en la Figura 4.1.1(a). Suponemos que la longitud y altura de cada capa son mucho mayores que su ancho, por lo que se reduce al problema de la propagación de ondas térmicas en la dirección x , es así que $\vec{q}(\vec{r}, t) = q(x, t)\hat{x}$. El ancho más pequeño de las capas, que designamos por d^* , corresponde a la longitud característica del sistema, suponemos que éste es mucho mayor que el camino libre medio de los portadores de calor del material, con ello conseguimos números de Knudsen pequeños.

La lattice térmica se consigue al establecer el orden y número de capas que conforman la celda unitaria (p), esta celda se repite indefinidamente de forma consecutiva. En la Figura 4.1.1(b) mostramos el esquema de la lattice térmica que usamos en este trabajo, se trata de un sistema bicapa, es decir, de $p = 2$. Se mantiene el mismo medio exterior para $x < x_0$. Suponemos que los materiales de cada estrato se caracterizan por velocidades de propagación térmica finita y números de Knudsen pequeños, en otras palabras, son materiales que se modelan con la ecuación de Cattaneo.

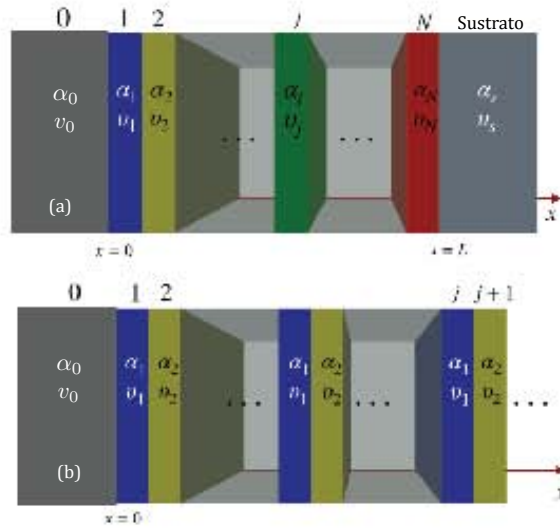


Figura 4.1: (a) Sistema laminado finito hecho de capas consecutivas cada una con distintas propiedades térmicas. Cada capa j se caracteriza por el ancho d_j , velocidad térmica v_j y difusividad térmica α_j . El sistema está acotado por un sustrato (v_s, α_s) y un medio externo (v_0, α_0). (b) Sistema semi-infinito, en donde es removido el sustrato y un conjunto mínimo de número de capas p es extendido indefinidamente.

4.2. Ondas térmicas en un sistema multicapa

Estudiamos la respuesta térmica del sistema multicapa. Establecemos condiciones de frontera en $x = x_0$, dadas por:

$$\begin{cases} T(x = x_0, t) = T_0 \\ q(x = x_0, t) = q_0 \end{cases}, \quad (4.1)$$

ambos términos son constantes. En ausencia de fuentes que alimenten de energía térmica al sistema, para la capa j -ésima se satisface la ecuación

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_j} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{v_j^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}. \quad (4.2)$$

Buscamos conocer el perfil de temperatura T y flujo de calor q en el sistema completo, para ello determinamos la solución en una sola de las capas.

En el capítulo 3 resolvimos la ecuación de difusión para determinar la temperatura de una barra semi-infinita, empleamos la transformada de Fourier en el espacio para llevar la EDP a una ecuación ordinaria en el tiempo. La Ec. (4.2) tiene una derivada de segundo orden en el tiempo y esto modifica el comportamiento de la temperatura y flujo de calor. Para resolver la ecuación de Cattaneo en la barra semi-infinita usamos la transformada de Fourier en el espacio, pero en este caso el dominio tiene un ancho finito d_j y no podemos proceder de la misma forma. En cambio, el dominio temporal

es infinito y eso permite usar la transformada de Fourier en el tiempo, que definimos como

$$\hat{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t} dt, \quad (4.3)$$

mientras que la transformada inversa está dada por $f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega$.

Aplicamos la transformada de Fourier a la Ec. (4.2) y obtenemos una ecuación ordinaria en el tiempo

$$\frac{d^2}{dx^2} \hat{T}(x; \omega) = -k_j^2 \hat{T}(x; \omega), \quad (4.4)$$

con $k_j = \sqrt{i\frac{\omega}{\alpha_j} + \left(\frac{\omega}{v_j}\right)^2}$. La solución en la capa j -ésima es

$$\hat{T}(x; \omega) = A_j e^{ik_j x} + B_j e^{-ik_j x}. \quad (4.5)$$

Donde A_j , B_j y k_j guardan la dependencia en la frecuencia, por lo que

$$T(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \left(A_j(\omega) e^{ik_j(\omega)x} + B_j(\omega) e^{-ik_j(\omega)x} \right) d\omega. \quad (4.6)$$

con esta ecuación recuperamos la solución en el tiempo, para lo cual tuvimos que calcular la transformada de Fourier inversa de la Ec. (4.5), esto no suele ser un ejercicio simple. De forma alternativa procedemos a proponer una solución también de tipo armónica para el tiempo, dada por

$$T(x, t) = e^{-i\omega t} \hat{T}(x), \quad (4.7)$$

de donde encontramos que la parte espacial satisface la ecuación

$$\frac{d^2 \hat{T}(x)}{dx^2} = - \left(i\frac{\omega}{\alpha_j} + \left(\frac{\omega}{v_j} \right)^2 \right) \hat{T}(x), \quad (4.8)$$

cuyas soluciones son de la forma

$$\hat{T}(x) = A_j e^{ik_j x} + B_j e^{-ik_j x}, \quad (4.9)$$

para k_j definida de la misma forma que arriba. Así que la solución completa para la temperatura en cada capa j -ésima es

$$T(x, t) = e^{-i\omega t} \hat{T}(x) = e^{-i\omega t} (A_j e^{ik_j x} + B_j e^{-ik_j x}). \quad (4.10)$$

La Ec. (4.6) y la Ec. (4.10) no son equivalentes. En el primer caso, al tomar la transformada de Fourier descomponemos la solución completa en todas las soluciones de tipo armónico (senos y

cosenos) con frecuencias distintas y tomamos su superposición, para el caso donde la solución temporal no es periódica se emplea la transformada de Fourier y el conjunto de frecuencias es continuo, mientras que para el caso donde la dependencia temporal es periódica la descomposición se realiza a través de la serie de Fourier y el conjunto de frecuencias es discreto, este conjunto de frecuencias es lo que conocemos como espectro. Por otro lado, en la segunda solución (Ec. (4.10)), escogemos sólo una solución armónica para una frecuencia particular ω . Con la segunda opción renunciamos a una cantidad infinita de soluciones que dan lugar a una solución general, pero obtenemos una forma cómoda de trabajar con la temperatura que nos permite separar la dependencia temporal de la espacial y, más adelante, usar el formalismo de matriz de transferencia. Se entiende que para la dependencia armónica así expresada es necesario tomar siempre la parte real de la solución.

Desde el punto de vista experimental es posible conseguir temperaturas con dependencia armónica en el tiempo suponiendo que al inicio del proceso de conducción el sistema se calienta con un láser de intensidad modulada a la frecuencia ω . Una objeción a la solución de tipo armónico en el tiempo para la ecuación de Cattaneo, es que se induce un comportamiento oscilatorio para la temperatura, sin que eso signifique la identificación del fenómeno de conducción de calor con un fenómeno ondulatorio. Para abordar esta discusión inducimos el mismo tipo de solución en la ley de Fourier para la capa j -ésima, dada por

$$T^F(x, t) = e^{-i\omega t} \left(A_j e^{ik_j^F x} + B_j e^{-ik_j^F x} \right), \quad (4.11)$$

donde el superíndice F en k_j^F indica que se trata de la solución a la ley de Fourier, dado por

$$k_j^F = \sqrt{i \frac{\omega}{\alpha_j}} = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_j}}, \quad (4.12)$$

éste es resultado de tomar el límite para $v_j \rightarrow \infty$ en k_j . Notamos que esta solución es válida siempre que el ancho del sistema sea finito, en caso contrario $B_j \equiv 0$.

Identificamos a k con el número de onda térmico en el caso unidimensional, cuando se trata de más dimensiones se usa el vector de onda térmico \vec{k} tal que $|\vec{k}| = k$ es el número de onda. A partir de éste definimos la longitud de onda térmica como $\lambda_{th} = 2\pi/Re(k)$ y la longitud de penetración térmica como $\delta_{th} = 1/Im(k)$ (109). La longitud de onda térmica mide la distancia mínima que recorre un máximo de la señal térmica antes de que se repita el mismo máximo, mientras que la longitud de penetración térmica mide la distancia que recorre la señal térmica hasta el momento en que la amplitud de la misma disminuye su valor en $1/e$, como lo dice su nombre mide cómo la señal térmica penetra al sistema. Para el caso en que la longitud de penetración es mayor a la longitud de onda, se tiene que la señal térmica logra propagarse antes de atenuarse, por lo que domina el

comportamiento ondulatorio. En el caso contrario, donde la longitud de penetración es menor a la longitud de onda, se tiene que la onda no consigue propagarse porque antes ya se ha atenuado, dominando el comportamiento de tipo difusivo.

Para la solución de la ley de Fourier, las partes real e imaginaria de k_j tienen el mismo tamaño $Im(k_j^F) = Re(k_j^F) = \sqrt{\omega/2\alpha_j}$, por lo que $\lambda_{th}^F = 2\pi\delta_{th}^F$. Esto significa que en el caso difusivo, para cualquier material, la señal térmica (temperatura) no logra propagarse porque se atenúa en una distancia 2π -veces más corta (109). Sin embargo, para materiales con tiempos de respuesta distintos de cero aparecen los dos comportamientos, dominando alguno según la frecuencia. Recordamos que el número de onda es complejo y tiene la forma $k = k' + ik''$ con k' y k'' las partes real e imaginaria respectivamente, prescindiremos de momento del subíndice j porque esto es válido no sólo para el sistema estratificado. Entonces se cumple que

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 + i\frac{\omega}{\alpha} = ((k')^2 - (k'')^2) + i2k'k'', \quad (4.13)$$

de donde obtenemos

$$k'' = \frac{\omega}{2\alpha k'} = \frac{\omega}{4\pi\alpha} \lambda_{th}, \quad (4.14)$$

definimos la longitud característica $\ell^2 = 4\pi\alpha/\omega$, con lo que $1/\delta_{th} = \lambda_{th}/\ell^2$. Esta longitud nos permite identificar dos umbrales, cuando $\lambda_{th} > \ell$ es dominante el comportamiento difusivo, mientras que para $\lambda_{th} < \ell$ domina el comportamiento ondulatorio. Al sustituir el valor de λ_{th} en estas desigualdades obtenemos que de manera equivalente se tiene que $\delta_{th} < \ell$ para el régimen difusivo, mientras que $\delta_{th} > \ell$ indica que domina el comportamiento ondulatorio.

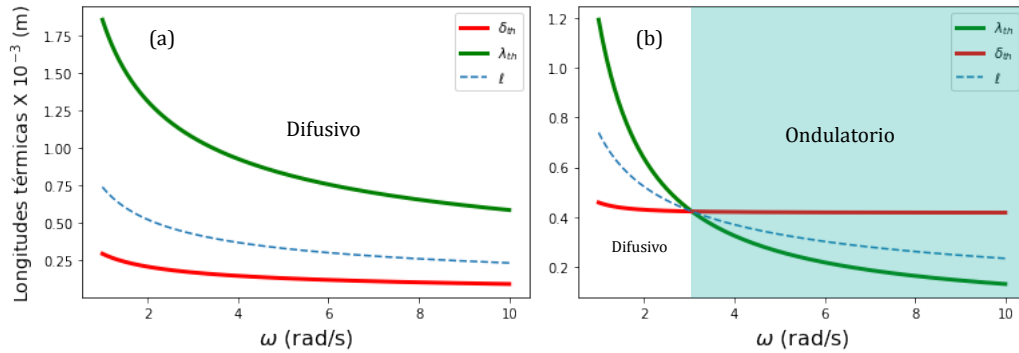


Figura 4.2: Se grafican las longitudes de onda térmica, la línea roja corresponde a la longitud de penetración δ_{th} , la línea verde a la longitud de onda térmica λ_{th} y la línea segmentada azul corresponde a la longitud característica ℓ . En ambos paneles usamos epidermis (8) que tiene conductividad térmica $\kappa = 0.235$ W/mK, calor específico a volumen constante $c_v = 3600$ J/kgK y densidad de masa $\rho = 1500$ kg/m³, sin embargo en el panel (a) suponemos que $\tau = 0$ y en el panel (b) suponemos que $\tau = 1$ s.

En la Figura 4.2 graficamos las longitudes térmicas (m) como función de la frecuencia ω (rad/s) para epidermis (8), en el panel (a) tenemos que $\tau = 0$ s y en el panel (b) que $\tau = 1$ s. La línea verde corresponde a la longitud de onda, la roja a la longitud de penetración y la línea segmentada azul es la longitud característica ℓ . Observamos en el panel (a) que para toda frecuencia se cumple que $\lambda_{th} > \ell$, lo que corresponde a un comportamiento de tipo difusivo para la señal térmica ($\tau = 0$ s). En el panel (b) tenemos dos regiones que señalamos por un recuadro sombreado, para frecuencias bajas ($\omega < 3$ rad/s) domina el comportamiento difusivo y para frecuencias superiores (>3 rad/s) domina el comportamiento ondulatorio. En este panel se observa que son equivalentes las relaciones $\delta_{th} < \lambda_{th}$, $\lambda_{th} > \ell$ y $\ell > \delta_{th}$ para señalar que domina el comportamiento difusivo de la señal térmica, mientras que las relaciones $\delta_{th} > \lambda_{th}$, $\lambda_{th} < \ell$ y $\delta_{th} > \ell$ son equivalentes para indicar que domina el comportamiento ondulatorio.

De la Figura 4.2 queremos resaltar que hemos obligado el comportamiento oscilatorio de la señal térmica solución tanto de la ley de Fourier como de la ecuación de Cattaneo, lo que nos permitió definir el número de onda para ambos casos, sin embargo las relaciones entre las longitudes térmicas indican que únicamente en el caso de Cattaneo aparece un comportamiento que admite la propagación de la señal térmica sin que domine la atenuación de la misma, lo que identificamos como comportamiento ondulatorio.

La relación entre la frecuencia y el número de onda se conoce como relación de dispersión (83), en el caso de ondas térmicas se toma como variable independiente a la frecuencia y como variable dependiente al número de onda, es decir, la relación es de la forma $k = k(\omega)$, a diferencia de lo que es usual en electromagnetismo donde $\omega = \omega(k)$. Como vimos, ya sea en el modelo de Fourier o el de Cattaneo, se trata de una función que toma valores complejos, por lo que dominan los efectos disipativos. El carácter complejo de la relación de dispersión es significativo para caracterizar el comportamiento de las ondas térmicas y lo vamos a discutir al momento de construir la estructura de bandas térmicas.

4.2.0.1. El método de la matriz de transferencia

De regreso al problema de conducción de calor en el sistema laminado, supondremos que $d_j \equiv d$ para toda j y el ancho del sistema finito de N capas es $L = Nd$. La solución para cada capa j -ésima es $T(x, t) = e^{-i\omega t} \hat{T}(x)$. El flujo de calor para este caso tiene carácter escalar y cumple la ecuación $q(x, t) + \tau_j \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} = -\kappa_j \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}$, proponemos para este caso que $q(x, t) = e^{-i\omega t} \hat{q}(x)$, por lo que se

satisface

$$\hat{q} = -\frac{\kappa_j}{1 - i\omega\tau_j} \frac{d\hat{T}}{dx}, \quad (4.15)$$

el término $\kappa_j/(1 - i\omega\tau_j)$ es la susceptibilidad térmica generalizada de la capa j -ésima que definimos en el capítulo 3, dada por

$$\mathcal{K}_j = \frac{\kappa_j(1 + i\omega\tau_j)}{1 + (\omega\tau_j)^2}. \quad (4.16)$$

Procedemos a reducir el problema, en lugar de determinar la solución de cada capa trabajamos con el sistema de ecuaciones ordinarias del tipo $d\vec{\Psi}/dx = \mathcal{P}_j(x)\vec{\Psi}(x)$, donde

$$\vec{\Psi}(x) = \begin{pmatrix} \hat{T}(x) \\ \hat{q}(x) \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

y

$$\mathcal{P}_j = \begin{pmatrix} 0 & -1/\mathcal{K}_j \\ -k_j^2\mathcal{K}_j & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

En este caso la matriz \mathcal{P}_j no tiene dependencia en x , por lo que estamos trabajando con un sistema de ecuaciones autónomo y se admite la solución $\vec{\Psi}(x) = e^{\mathcal{P}_j x} \vec{v}_j$, para algún \vec{v}_j que satisfaga las condiciones de frontera de la capa. La matriz \mathcal{P}_j es diagonalizable, por lo que $e_j^{\mathcal{P}} = \mathbb{P}_j(e^{D_j x})\mathbb{P}_j^{-1}$, donde \mathbb{P} es la matriz de vectores propios de \mathcal{P}_j y D_j es una matriz diagonal cuyas entradas son los valores propios de \mathcal{P}_j . Es así que tenemos que

$$\vec{\Psi}(x) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -ik_j\mathcal{K}_j & ik_j\mathcal{K}_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_j x} & 0 \\ 0 & e^{-ik_j x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -ik_j\mathcal{K}_j & ik_j\mathcal{K}_j \end{pmatrix}^{-1} \vec{v}_j. \quad (4.19)$$

Para cada estrato j es válida la Ec. (4.19) y se debe determinar a \vec{v}_j , se hace considerando que hay contacto térmico perfecto entre capas sucesivas, entendido como la continuidad del perfil de temperatura y flujo de calor para cada cambio de capa. En particular para la primera capa tenemos lo siguiente: (i) para $x = 0$ establecimos que $\hat{T}(0) = T_0$ y (ii) $\hat{q}(0) = q_0$; es así que se satisface que para $0 \leq x \leq d$ la solución es

$$\vec{\Psi}(x) = M_1 \vec{\Psi}_0, \quad (4.20)$$

donde $\vec{v}_0 = \vec{\Psi}_0 = (\hat{T}_0, \hat{q}_0)^T$, el superíndice T denota la operación de transponer el vector, mientras que M_1 es la matriz que transfiere a la temperatura y flujo de calor a lo largo de la primera capa. Para cada capa j definimos la *admitancia térmica de superficie* (110) como $Y_j = ik_j\mathcal{K}_j$, encontramos

con esto que la matriz $M_1(x)$ está dada por

$$M_1(x) = \begin{pmatrix} \cos(k_1 x) & -\frac{1}{Y_1} \sin(k_1 x) \\ Y_1 \sin(k_1 x) & \cos(k_1 x) \end{pmatrix}, \quad (4.21)$$

donde las funciones trigonométricas tienen argumentos complejos.

A continuación calculamos la solución en $d \leq x \leq 2d$, la suposición de contacto térmico perfecto nos arroja que la solución en esa capa es

$$\vec{\Psi}(x) = M_2(x)\vec{v}_2 = M_2\vec{\Psi}(d) = M_2(x)M_1(d)\vec{\Psi}_0. \quad (4.22)$$

De forma recursiva extendemos la solución para las N capas y obtenemos que

$$\vec{\Psi}(L) = \vec{\Psi}(Nd) = M_N M_{N-1} \dots M_1 \vec{\Psi}_0 = M \vec{\Psi}_0, \quad (4.23)$$

omitimos que cada matriz j se evalúa en $x = jd$, además definimos la matriz

$$M = \prod_{j=0}^{N-1} M_{N-j}((N-j)d), \quad (4.24)$$

que se conoce como Matriz de Transferencia Asociada y que llamaremos ATM por las siglas de *Associated Transfer Matrix* (111). Esta herramienta se usa para transferir los campos, en este caso la temperatura y flujo de calor, a través de un dominio dado.

Ya hemos hecho notar que las funciones trigonométricas de M tienen argumento complejo porque $k_j = k'_j + ik''_j$, de forma explícita

$$\cos(k_j jd) = \cos(k'_j jd) \cosh(k''_j jd) - i \sin(k'_j jd) \sinh(k''_j jd) \quad (4.25)$$

y

$$\sin(k_j jd) = \sin(k'_j jd) \cosh(k''_j jd) + i \cos(k'_j jd) \sinh(k''_j jd). \quad (4.26)$$

Las funciones hiperbólicas modifican la amplitud de las señales térmicas, aludiendo a la similitud entre la propagación de calor y la de ondas evanescentes. Otro hecho a apuntar es que los argumentos de las funciones trigonométricas e hiperbólicas son proporcionales a la distancia que ha recorrido la señal hasta llegar a esa posición y a alguna potencia positiva de la frecuencia, en particular para el caso difusivo, $k'_j = k''_j$ es proporcional a la raíz cuadrada de ω . Además, $\det(M_j) = 1$ para toda j , entonces el determinante de la ATM también es la unidad.

Como expusimos, el objetivo es trabajar con sistemas estratificados de periodo $p = 2$, mejor conocidos como sistemas bicapa. En ese caso encontramos que N es un número par, considerando

la propiedad de encadenamiento de la ATM, podemos escribir la solución como

$$\vec{\Psi}(L) = (M_2 M_1)^n \vec{\Psi}_0, \quad (4.27)$$

donde hemos identificado a $n = N/2$ como el número de celdas unitarias en el sistema.

Cuando no hay contacto térmico perfecto entre capas contiguas y en su lugar hay una discontinuidad de alguna de las componentes de $\vec{\Psi}$ en $x = jd$, los valores por la derecha (x_-) y por la izquierda (x_+) se conectan a través de una relación lineal (112), ésta se establece con ayuda de una matriz $\mathcal{R}(x)$ tal que

$$\vec{\Psi}(jd_+) = \mathcal{R}(jd)\vec{\Psi}(jd_-), \quad (4.28)$$

es así que la solución que transfiere la información de los campos de la capa $j-1$ a j queda como

$$\vec{\Psi}(jd) = M_j \mathcal{R}(jd) M_{j-1} \vec{\Psi}((j-1)d). \quad (4.29)$$

La condición de frontera que describe la aparición de una oposición o resistencia del sistema al flujo de calor en el cambio de capa se conoce como resistencia térmica interfacial, en el caso donde la interface se compone de helio líquido y un sólido es conocida como *Resistencia de Kapitza* y que denotamos con R_k (113), aunque su uso se ha extendido tratando como equivalentes a R_K y \mathcal{R} . La resistencia de Kapitza mide la discontinuidad en la temperatura sobre la frontera de las capas, dada por

$$\hat{T}(dj^+) - \hat{T}(dj^-) = \Delta\hat{T} = R_K \hat{q}(jd), \quad (4.30)$$

las unidades de R_K son de $[\text{K m}^2 \text{ W}^{-1}]$ y cuantifica la oposición al flujo de energía térmica en las superficies donde hay un cambio de material. En analogía al caso eléctrico, el inverso de esta resistencia $G = 1/R_K$ se conoce como conductancia térmica interfacial y mide la facilidad que ofrece el sistema al paso de calor. Por otro lado, considerando la conductividad térmica κ se puede definir la longitud de Kapitza como $L_K = R_K \kappa$, ésta tiene una interpretación similar a la distancia de resbalamiento de un fluido en movimiento que se adhiere a la superficie de un sólido, lo que se manifiesta con la aparición de una velocidad del fluido sobre la superficie de contacto entre el fluido y el sólido distinta de cero (114).

La resistencia interfacial tiene su origen en los portadores de calor que al encontrarse con una frontera modifican su dirección y velocidad de propagación, siendo mayor el cambio conforme crece el contraste entre las propiedades físicas de los materiales que conforman la interface, esto implica

un incremento en el valor de R_K . Debido a este origen mesoscópico, la suposición de contacto térmico perfecto es una aproximación válida para cuando los materiales contiguos son térmicamente similares, por ejemplo, capas de materiales conductores, sin embargo esos casos no son de nuestro interés.

La traducción de esta condición de frontera al problema multicapa se obtiene al escribir la matriz \mathcal{R} para la capa j como

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} 1 & R_{K(j-1,j)} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.31)$$

donde el subíndice $(j-1, j)$ indica que se trata de la resistencia de Kapitza de la interface entre la capa $j-1$ y la j .

Como ya dijimos, la aproximación de contacto térmico perfecto no siempre es válida, en general no funciona para materiales contiguos contrastantes, aunque existen excepciones. La resistencia de Kapitza puede ser despreciada si la longitud de Kapitza es mucho menor al grosor de las capas ($L_k \ll d$), la suposición de números de Knudsen muy pequeños es consistente con esta exigencia, por lo que supondremos que la discontinuidad en el perfil de temperatura entre cada cambio de capa es despreciable a pesar de que trabajemos con materiales de comportamientos térmicos distintos.

4.2.1. Reflectividad térmica

Avanzamos en la discusión sobre el carácter ondulatorio de la solución a la ecuación de Cattaneo, en la sección precedente obtuvimos la solución al problema de un medio estratificado usando el método de matriz de transferencia, a continuación nos preguntamos por el concepto de *reflexión* de las ondas térmicas.

Cuando una onda incide de manera normal sobre alguna superficie, una fracción de ésta es reflejada en dirección normal y el resto es transferido hacia el medio incidente en la misma dirección. El cociente de la onda reflejada sobre la onda incidente se conoce como coeficiente de reflexión r , mientras que el cociente de la onda transmitida sobre la incidente es el coeficiente de transmisión t . En el caso de ondas térmicas procuramos cuidar la interpretación de estos coeficientes.

4.2.1.1. Las curvas características y el coeficiente de reflexión

Las curvas características de una EDP son curvas tales que a lo largo de ellas la solución de la ecuación es constante, las identificamos como $u_c(x, t) = c$ para c una constante ¹. Las ecuaciones

¹Consideramos la forma canónica de una EDP de segundo orden con coeficientes constantes, dada por

$$A \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + 2B \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial t} + C \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = S(x, t), \quad (4.32)$$

hiperbólicas se caracterizan por tener dos curvas características (28), parametrizadas por $(x(t), t)$ tales que la solución $u_c = u_c(x(t), t)$ es una constante. Por otro lado, las EDP parabólicas sólo admiten una curva característica y las EDP elípticas no admiten ninguna. Las curvas características $(x(t), t)$ viven en el plano xt y dado el valor inicial $u(x, 0)$ lo propagan a lo largo del tiempo (80), actuando como una especie de curva de nivel temporal. El término $\dot{x}(t)$ se conoce como velocidad de la característica.

En el caso de la ecuación de Cattaneo se tiene la velocidad característica $\dot{x} = \pm v$, con v la velocidad de propagación de la *onda térmica*, se encuentra entonces que las curvas características son $u_c = c = x \mp vt$. Mientras que para la ley de Fourier sólo hay una curva característica dada por $u_c = c = t$ y $\dot{x} \rightarrow \infty$, esto es consistente con el hecho de que la ley de Fourier se recupera para $v \rightarrow \infty$.

Para la ecuación de onda unidimensional usual

$$u_{xx} + 1/c^2 u_{tt} = 0, \quad (4.39)$$

con condiciones iniciales $u(x, 0) = f(x)$ y $u_t(x, 0) = g(x)$, donde los subíndices indican derivación se define la matriz de coeficientes de segundo orden como

$$Q = \begin{pmatrix} A & B \\ B & C \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

las curvas características $u_c(t, x)$ satisfacen la EDP y es equivalente a la ecuación siguiente

$$\left(\frac{\partial u_c}{\partial t}, \frac{\partial u_c}{\partial x} \right) \cdot Q \begin{pmatrix} \frac{\partial u_c}{\partial t} \\ \frac{\partial u_c}{\partial x} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.34)$$

Esto nos lleva a la siguiente ecuación

$$A \left(\frac{\partial u_c}{\partial t} \right)^2 + 2B \left(\frac{\partial u_c}{\partial x} \frac{\partial u_c}{\partial t} \right) + C \left(\frac{\partial u_c}{\partial x} \right)^2 = 0, \quad (4.35)$$

notamos que la derivada total de u_c es $\frac{du_c}{dt} = 0 = \frac{\partial u_c}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial u_c}{\partial t}$, es decir que hemos reducido el problema de la EDP a una ecuación ordinaria, podemos sustituir $\frac{\partial u_c}{\partial t}$ y llegamos a que

$$\left(\frac{\partial u_c}{\partial x} \right)^2 (A(\dot{x})^2 - 2B\dot{x} + C) = 0, \quad (4.36)$$

para $\frac{\partial u_c}{\partial x} \neq 0$ encontramos una ecuación de segundo grado de $\dot{x}(t)$, cuya solución es

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{A} \left(B \pm \sqrt{B^2 - AC} \right). \quad (4.37)$$

La obtención de estas raíces nos recuerda a la clasificación de las EDP de segundo orden. De la Ec. (4.32), que es la forma canónica de las EDP de segundo orden, definimos el discriminante $\Delta = B^2 - AC$: si $\Delta > 0$ la ecuación se identifica como hiperbólica; si $\Delta = 0$ la ecuación es parabólica; y si $\Delta < 0$ resulta elíptica. En conexión al estudio de las curvas características, según la clasificación del discriminante tenemos que

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{A} \left(B \pm \sqrt{\Delta} \right) = \begin{cases} \dot{x}^+ \text{ y } \dot{x}^- & \text{EDP hiperbólicas} \\ B/A & \text{EDP parabólicas} \\ -- & \text{EDP elípticas} \end{cases}. \quad (4.38)$$

parcial respecto a esa variable, la solución de D’Alambert (80) queda como

$$u(x, t) = \frac{1}{2} (f(x - ct) + f(x + ct)) + \frac{1}{2c} \int_{x-ct}^{x+ct} g(s) ds, \quad (4.40)$$

al igual que con Cattaneo, sus curvas características son $x \mp ct$. La solución u es el promedio de las condiciones iniciales en el intervalo de tamaño $2ct$, en otras palabras, para cada solución al tiempo t y posición x sólo es relevante lo que le ocurre a las condiciones iniciales en el intervalo $-ct \leq x \leq ct$. Las condiciones iniciales determinan la dinámica de la solución para tiempos posteriores, a diferencia del caso difusivo donde las condiciones iniciales pierden su importancia al transcurrir el tiempo. En el caso en que $g(x) = 0$, la solución de D’Alambert se interpreta como dos ondas viajeras de perfil constante f propagándose hacia adelante y hacia atrás en el espacio según lo indican las curvas características (80).

En un espacio semi-infinito la solución general se construye con ayuda de las curvas características, las condiciones iniciales ya no se propagan sin deformarse, por lo que se proponen funciones de la forma $\phi_1(x + ct) + \phi_2(x - ct)$. Se divide el semi-espacio xt en valores por encima o por debajo de la curva característica conocida como principal ($x - ct = 0$). La solución por encima de la curva principal corresponde a un frente de onda viajando desde infinito hacia la izquierda hasta encontrarse con el eje $x = 0$, nombrada *onda incidente*, mientras que la solución por debajo de la curva principal corresponde a un frente de onda saliendo del eje $x = 0$ y viajando a infinito, identificada como *onda reflejada* (115). Es así que las condiciones iniciales se usan para determinar las ondas incidentes $\phi_1(x + ct)$ y con la imposición de las condiciones de frontera en $x = 0$ se les asocian sus ondas reflejadas $\phi_2(x - ct)$. Un razonamiento similar debe extenderse a regiones finitas donde la reflexión de los frentes de onda ocurre en cada cambio de dominio.

Con esta exposición queremos destacar que para la ecuación de onda, la aparición de la solución matemática que identificamos como ondas reflejadas es consecuencia de la existencia de dos curvas características que están metidas en la estructura de la solución de tipo D’Alambert $\phi_1(x + ct) + \phi_2(x - ct)$, donde la condición inicial determina la onda incidente y la conexión con su condición de frontera determina la respectiva onda reflejada. La traducción de este resultado a la ley de Fourier implica que no hay posibilidades de tener soluciones reflejadas porque sólo existe una curva característica (116). Respecto a la ecuación de Cattaneo la traducción es menos sencilla, con ella buscamos responder al cuestionamiento sobre si es posible o no definir ondas térmicas reflejadas.

Para la ecuación de Cattaneo vimos que se admiten dos curvas características $c = x \mp vt$. Según lo que expusimos en el capítulo 3, la solución de tipo D’Alambert equivalente para este caso tiene la forma $e^{-t/2\tau} \phi_1(x - vt) + e^{t/2\tau} \phi_2(x + vt)$. Sin embargo, de tomar la solución completa tenemos

una onda térmica cuya intensidad crece exponencialmente en el tiempo, por lo que sólo se admite una de las características como solución física. Es así que desechamos la posibilidad de que existan ondas térmicas reflejadas en el sentido de las soluciones a la ecuación de onda. Esto es importante porque descarta de nuestra interpretación situaciones no admisibles físicamente, por ejemplo, que si una onda térmica incide normalmente sobre una superficie aparezca una onda térmica en sentido opuesto a la incidencia, esta situación podría llevarnos a la predicción de flujos de calor que van de regiones de menor a mayor temperatura, lo cual sabemos es inconsistente con la segunda ley de la termodinámica.

Otra diferencia entre la ecuación de onda y la ecuación de Cattaneo es que ante la inversión temporal dada por el cambio $t \rightarrow -t$ aparecen comportamientos distintos (117). La inversión temporal deja invariante la ecuación de onda, eso es resultado de que la propagación de ondas es un fenómeno reversible, de no observar desde el inicio el viaje de una onda que se refleja en una superficie no seremos capaces de distinguir a la onda reflejada de la incidente (118). Por otro lado, las ecuaciones de Cattaneo y de difusión no son invariantes ante la inversión temporal, no importando que la primera ecuación es hiperbólica y la segunda es parabólica. Esto se debe a que ambas ecuaciones describen fenómenos irreversibles, a pesar de que hemos identificado las soluciones a la ecuación de Cattaneo como ondas térmicas, no debemos olvidar que se trata de un fenómeno de disipación de energía con rasgos ondulatorios.

Ahora bien, definamos el coeficiente de reflexión para el caso ondulatorio. Consideramos una onda $u_i(x - c_1t)$ propagándose desde menos infinito, al colocar una interface en $x = 0$, resulta una onda reflejada $u_r(x + c_1t)$ que viaja hacia la izquierda y una onda que se transmite $u_t(x - c_2t)$ viajando hacia la derecha. Por conservación de la energía se satisface la condición de frontera siguiente

$$u_i(-c_1t) + u_r(c_1t) = u_t(-c_2t), \quad (4.41)$$

la segunda condición de frontera se establece en la derivada, esta condición equivale a la conservación de flujo de energía en la interface, dada por

$$Y_1 \left(\frac{\partial u_i(x - c_1t)}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{\partial u_r(x + c_1t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) = Y_2 \frac{\partial u_t(x - c_2t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (4.42)$$

donde las constantes Y_1 e Y_2 se conocen como admitancia de superficie, las cuales ya definimos para el caso térmico. En general se definen como la razón entre la fuerza o flujo asociado a las ondas y el campo que las genera, guardan la información sobre las propiedades físicas del medio y la facilidad u oposición al transporte de la onda en él. Por ejemplo, en el caso de ondas electromagnéticas, la impedancia es la razón del campo eléctrico sobre el magnético, que resulta ser el producto de la

velocidad de la onda en el medio (que puede ser el vacío) por la permeabilidad magnética. Notamos que el término reflejado tiene signo negativo, de acuerdo con que la dirección del flujo de energía de la onda reflejada es en sentido opuesto a la incidente. Al integrar respecto a x se obtiene la combinación lineal siguiente

$$Y_1 u_i(-c_1 t) - Y_1 u_r(c_1 t) - Y_2 u_t(-c_2 t) = cte, \quad (4.43)$$

sin pérdida de generalidad podemos suponer que la constante es cero, por lo que de las Ecs. (4.41)-(4.43) obtenemos que

$$u_r(c_1 t) = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 + Y_2} u_i(-c_1 t). \quad (4.44)$$

Definimos el *coeficiente de reflexión* de la onda como

$$r = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 + Y_2}. \quad (4.45)$$

Notamos que la onda reflejada es proporcional a la onda incidente y el coeficiente de reflexión cuantifica la magnitud de la misma.

De forma provisional olvidemos la discusión sobre la no existencia de ondas térmicas reflejadas, bajo esta perspectiva el coeficiente de reflexión queda definido como en la Ec. (4.45), con la admitancia térmica dada por $Y = \vec{q} \cdot \hat{n} / T$, donde especificamos que el numerador corresponde a la proyección normal del flujo calor (110), en el caso unidimensional esta indicación es irrelevante.

De regreso a la imposibilidad de tener ondas térmicas reflejadas, el coeficiente de reflexión adopta una caracterización distinta al de ondas usuales. Retomamos la interpretación de Mandelis (2001) (116), en ese trabajo plantean que el coeficiente de reflexión térmico debe entenderse como un coeficiente que cuantifica la depleción¹ o acumulación de energía al haber un cambio de dominio, dicha acepción proviene del establecimiento de la condición de conservación de la energía en cada interface. Es decir que la introducción de una interface en la propagación de una onda térmica tiene dos posibilidades, puede incrementar la capacidad del sistema a transportar la energía térmica o puede reducirla. Los valores de la reflectividad térmica no son reales por lo que el efecto del coeficiente de reflexión también se puede identificar con un retraso o desfase de la onda térmica en el cambio de dominio.

En resumen, no es físicamente aceptable suponer que las ondas térmicas se reflejan en el sentido de las soluciones a la ecuación de onda al cambiar de dominio, sin embargo sí es posible definir su coeficiente de reflexión o *reflectividad térmica*, aunque la interpretación que aceptamos es la

¹La pérdida o agotamiento de algo.

de coeficiente de depleción o acumulación de energía. Con esto aclarado podemos determinar el coeficiente de reflexión del sistema térmico estratificado haciendo uso del método de matriz de transferencia que construimos en la sección anterior.

4.2.2. Reflectividad térmica y matriz de transferencia

En esta sección usamos la reflexión térmica junto con el método de matriz de transferencia para continuar con el estudio del sistema estratificado que llamamos *espejo de Bragg térmico*. Uno de nuestros objetivos es proponer un experimento que permita medir algún efecto de la existencia de ondas térmicas, esa es la clave con la que planteamos el problema de los espejos de Bragg térmicos. Continuamos entonces con la analogía del caso óptico, por lo que el siguiente paso es determinar la reflectancia R del sistema laminado completo actuando como un espejo efectivo.

Medir el coeficiente de reflexión en la posición $x = 0$ tiene el efecto de reducir el sistema laminado a un sistema efectivo con admitancia térmica de superficie dada por Y , mientras que el medio inicial se caracteriza por tener $Y_0 = ik_0\mathcal{K}_0$, es así que el coeficiente de reflexión en el inicio del sistema es

$$r = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y}. \quad (4.46)$$

Establecimos que la solución a la ecuación de Cattaneo, $\vec{\Psi}(x) = (\hat{T}(x), \hat{q}(x))^T$, para el sistema laminado de la Figura 4.1.1(a) se calcula con ayuda de la matriz de transferencia M , por lo que

$$\vec{\Psi}(L) = \begin{pmatrix} \hat{T}(L) \\ \hat{q}(L) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_0 \\ \hat{q}_0 \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Esta relación nos ayuda a escribir la admitancia efectiva del sistema. Traslademos la medición a la posición $x = L$, en este punto el medio inicial es el medio efectivo caracterizado por Y , mientras que el medio final es el sustrato que se señala en el panel (a), es decir que $Y = q(0)/T(0)$ y la admitancia del sustrato está dada por $Y_s = q(L)/T(L)$. Al invertir la ecuación Ec. (4.47) y calcular el cociente solicitado, encontramos que

$$Y = \frac{M_{21} - M_{11}Y_s}{M_{12}Y_s - M_{22}}. \quad (4.48)$$

El coeficiente de reflexión r se alimenta con la información del sistema efectivo que hay en Y .

A partir del coeficiente de reflexión térmico r calculamos la reflectancia térmica R , que es la cantidad física que puede medirse. Se define como la razón de la potencia reflejada sobre la potencia incidente de una onda al encontrarse con alguna interfaz (80).

La expresión matemática de r en el caso térmico es la misma que en otros fenómenos ondulatorios, aunque la interpretación física es distinta, mientras que para el caso de la reflectancia la

expresión matemática cambia respecto a otros fenómenos ondulatorios. Por ejemplo, en el caso electromagnético la potencia se mide a través de la integración del promedio temporal del vector de Poynting, que se relaciona con el cuadrado de la amplitud del campo eléctrico $|\vec{E}|$, es así que

$$R_{em} = \frac{|\vec{E}_r|^2}{|\vec{E}_i|^2} = \frac{|r\vec{E}_i|^2}{|\vec{E}_i|^2} = |r|^2, \quad (4.49)$$

con $|\vec{E}_i|$ y $|\vec{E}_r|$ los campos incidente y reflejado, respectivamente. El caso acústico también sostiene una relación cuadrática entre r y R , esto se debe a que la potencia para esos campos es una ley cuadrática (116). Sin embargo, para el caso de Cattaneo o de las ondas térmicas esto no prevalece.

En el caso térmico la potencia se mide a través del flujo de calor, el cual es lineal con el campo de temperatura, por lo que la reflectancia es

$$R = \frac{|\vec{q}_r|}{|\vec{q}_i|} = \frac{|r\nabla T_i|}{|\nabla T_i|} = |r|. \quad (4.50)$$

Notamos que $0 < |r|^2 < |r| < 1$, esto significa que por definición la reflectancia de las ondas térmicas es más grande que la reflectancia de otras ondas. Este hecho tiene potenciales aplicaciones en el estudio de metamateriales térmicos.

A continuación planteamos el teorema de Floquet, el cual necesitamos para definir la reflectancia de un sistema estratificado semi-infinito en donde ya no es válido usar la matriz de transferencia para expresar la admitancia térmica efectiva.

4.2.3. Teorema de Floquet y matriz de transferencia

Los espejos de Bragg se construyen al alternar capas de materiales de propiedades térmicas distintas, son sistemas finitos de N de capas y un número n de celdas unitarias. A partir de la reproducción indefinida de la celda unitaria de tamaño p conseguimos una *lattice térmica*, donde se remueve el sustrato y sólo mantenemos el medio inicial de admitancia térmica Y_0 , como se muestra en el esquema de la Figura 4.3. Debido a que las lattices térmicas son sistemas semi-infinitos modificamos el uso del formalismo de matriz de transferencia, para eso empleamos la teoría de Floquet.

Nuestro objetivo es determinar la solución al sistema de ecuaciones homogéneo para la lattice térmica, dado por

$$\frac{d\vec{\Psi}}{dx} = A(x)\vec{\Psi}(x), \quad (4.51)$$

con $A(x) \in \mathbb{C}^{2 \times 2}$ de coeficientes periódicos¹, es decir que $A(x+p) = A(x)$. La solución se denomina matriz fundamental $F(x)$, una matriz de 2×2 cuyos vectores columna satisfacen el sistema ecuaciones y son linealmente independientes, \vec{f}_1 y \vec{f}_2 (119). La matriz fundamental debe cumplir la condición

¹La exposición del problema puede extenderse a cualquier dimensión $m \times m$.

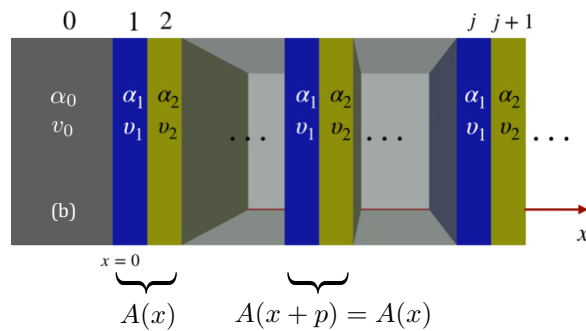


Figura 4.3: Esquema de lattice térmica semi-infinita de periodo $p = 2$, la matriz de coeficientes $A(x)$ guarda la información física de la celda unitaria que se repide indefinidamente tal que $A(x + p) = A(x)$ para cualquier x .

de periodicidad del problema, el Teorema de Floquet nos permite determinarla.

Teorema de Floquet. La matriz fundamental del problema de la Ec. (4.51) con $F(0) = \mathbb{I}$, donde \mathbb{I} es la matriz identidad de 2×2 , está dada por

$$F(x) = Q(x)e^{Bx} \quad (4.52)$$

donde $Q(x)$ es una matriz de coeficientes reales, continuos y con primera derivada continua, p-periódica, invertible para todo x y con $Q(0) = I$; mientras que B es una matriz de coeficientes complejos constantes que satisface que

$$F(p) = e^{Bp}. \quad (4.53)$$

Una exposición de la demostración de este teorema puede consultarse en (119). Es así que nuestro objetivo se transformó en determinar $Q(x)$ y B , matrices con las que podremos construir la matriz fundamental $F(x)$, para lo que empleamos los lemas auxiliares siguientes:

Lema 1. Si $F(x)$ es matriz fundamental de la Ec. (4.51) entonces existe una matriz de constantes C con determinante distinto de cero (no singular) tal que $F(x + p) = F(x)C$.

Lema 2. Si C es una matriz no-singular de 2×2 , entonces existe una matriz compleja B de 2×2 tal que $e^B = C$.

Del lema 1, al evaluar en $x = 0$ e invertir, resulta que

$$C = F^{-1}(0)F(p), \quad (4.54)$$

del lema 2 encontramos que $e^{Bp} = C$, es decir, que al encontrar la matriz de monodromía C , se seleccionan a las matrices fundamentales que son p-periódicas y satisfacen la Ec. (4.51). Los valores propios λ_j de la matriz C se conocen como *multiplicadores de Floquet*, mientras que los valores

propios μ_j de la matriz B se conocen como *exponentes de Floquet*, debido a que se relacionan como

$$\lambda_j = e^{\mu_j p}, \quad (4.55)$$

con $j = 1, 2$ (119).

Con esta información seguimos el procedimiento que consiste en: i) establecer la matriz de coeficientes p -periódica (A), ii) encontrar los vectores solución linealmente independientes para construir la matriz fundamental $F(x)$, y iii) determinar cuál es la matriz fundamental que satisface la periodicidad del problema al encontrar la matriz de monodromía C .

La matriz de coeficientes del sistema bicapa definida en la celda unitaria está dada como

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\left(\frac{1}{\mathcal{K}_1}\Theta_1(x) + \frac{1}{\mathcal{K}_2}\Theta_2(x)\right) \\ -\left(k_1^2\mathcal{K}_1\Theta_1(x) + k_2^2\mathcal{K}_2\Theta_2(x)\right) & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.56)$$

donde definimos $\Theta_1(x) = (\Theta(x) - \Theta(x-d))$ y $\Theta_2 = (\Theta(x-d) - \Theta(x-2d))$, con $\Theta(x)$ la función de paso. Entonces se tiene que

$$A = \begin{cases} \begin{pmatrix} 0 & -1/\mathcal{K}_1 \\ -k_1^2\mathcal{K}_1 & 0 \end{pmatrix} & \text{si } 0 < x < d \\ \begin{pmatrix} 0 & -1/\mathcal{K}_2 \\ -k_2^2\mathcal{K}_2 & 0 \end{pmatrix} & \text{si } d < x < 2d \end{cases}, \quad (4.57)$$

que coincide con las matrices \mathcal{P}_1 y \mathcal{P}_2 . A continuación imponemos la condición de periodicidad $A(x+2d) = A(x)$.

Para encontrar la matriz fundamental resolvemos el sistema de ecuaciones por separado para los intervalos $0 < x < d$ y $d < x < 2d$. La solución se escribe con ayuda de las funciones Θ_1 y Θ_2 como

$$F(x) = \begin{pmatrix} \Theta_1(x)e^{ik_1x} + \Theta_2(x)e^{ik_2x} & \Theta_1(x)e^{-ik_1x} + \Theta_2(x)e^{-ik_2x} \\ \Theta_1(x)Y_1e^{ik_1x} + \Theta_2(x)Y_2e^{ik_2x} & \Theta_1(x)Y_1e^{-ik_1x} + \Theta_2(x)Y_2e^{-ik_2x} \end{pmatrix}, \quad (4.58)$$

es decir,

$$F(x) = \begin{cases} \begin{pmatrix} e^{ik_1x} & -e^{-ik_1x} \\ -Y_1e^{ik_1x} & Y_1e^{-ik_1x} \end{pmatrix} & \text{si } 0 < x < d \\ \begin{pmatrix} e^{ik_2x} & e^{-ik_2x} \\ -Y_2e^{ik_2x} & Y_2e^{-ik_2x} \end{pmatrix} & \text{si } d < x < 2d \end{cases}. \quad (4.59)$$

Con esta información calculamos la matriz de monodromía $C = F^{-1}(0)F(p)$, entonces

$$C = \begin{pmatrix} e^{ikp} & 0 \\ 0 & e^{-ikp} \end{pmatrix}, \quad (4.60)$$

que es una matriz en su representación diagonal. Sus valores propios, mejor conocidos como multiplicadores de Floquet, son

$$\lambda_{\pm} = e^{\pm ikp}. \quad (4.61)$$

Los exponentes de Floquet resultan ser $\mu_{\pm} = \pm ik$.

Buscamos los valores específicos de k que satisfacen la condición de periodicidad de la solución.

Por construcción de la matriz de monodromía sabemos que $F(x+p) = F(x)C$, por lo que para $x = (N-1)p$ se tiene la propiedad recursiva siguiente

$$F(Np) = F((N-1)p+p) = F((N-1)p)C = \dots = F(0)C^N. \quad (4.62)$$

Si la escribimos en términos de los vectores que conforman a F , \vec{f}_1 y \vec{f}_2 , es

$$F(Np) = \begin{pmatrix} f_{11}(Np) & f_{12}(Np) \\ f_{21}(Np) & f_{22}(Np) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11}(0)e^{iNkp} & f_{12}(0)e^{-iNkp} \\ f_{21}(0)e^{iNkp} & f_{22}(0)e^{-iNkp} \end{pmatrix}. \quad (4.63)$$

Cada vector columna de la derecha es solución linealmente independiente, por lo que establecemos las igualdades siguientes

$$\begin{pmatrix} f_{11}(Np) \\ f_{21}(Np) \end{pmatrix} = e^{iNkp} \begin{pmatrix} f_{11}(0) \\ f_{21}(0) \end{pmatrix} \quad (4.64)$$

y

$$\begin{pmatrix} f_{12}(Np) \\ f_{22}(Np) \end{pmatrix} = e^{-iNkp} \begin{pmatrix} f_{12}(0) \\ f_{22}(0) \end{pmatrix}. \quad (4.65)$$

Es decir, que cada multiplicador de Floquet es valor propio del operador de traslación en el sistema periódico, con vector propio asociado el vector solución al problema de la Ec. (4.51).

Por otro lado, con ayuda de la matriz de transferencia sabemos que

$$\begin{pmatrix} f_{12}(Np) \\ f_{22}(Np) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} f_{12}(0) \\ f_{22}(0) \end{pmatrix} = e^{iNkp} \begin{pmatrix} f_{12}(0) \\ f_{22}(0) \end{pmatrix}, \quad (4.66)$$

lo cual tiene solución siempre que

$$\det \left(M - e^{iNkp} \mathbb{I} \right) = 0, \quad (4.67)$$

es decir,

$$\left(M_{11} - e^{iNkp} \right) \left(M_{22} - e^{iNkp} \right) - M_{12}M_{21} = 0, \quad (4.68)$$

al expandir esta expresión llegamos a la ecuación algebraica de segundo grado

$$e^{2iNkp} - e^{iNkp} \text{Tr}M + 1 = 0, \quad (4.69)$$

donde usamos que $\det M = 1$. Al manipularla encontramos que

$$2 \cos(Nkp) = \text{Tr}M. \quad (4.70)$$

Ahora bien, el *número de onda de Floquet* (k), representa al conjunto de valores del número de onda térmico que satisfacen la condición de periodicidad del sistema semi-infinito, valor que es consistente con lo establecido por la matriz de transferencia del sistema finito. Esta cantidad es compleja y dependiente de la frecuencia, es decir, que $k(\omega) = k'(\omega) + ik''(\omega)$, lo que da lugar a dos ecuaciones que definen qué valores de k son admitidos,

$$2 \cos(Nk'p) \cosh(Nk''p) = \text{Re}(\text{Tr}M) \quad (4.71)$$

y

$$-2 \sin(Nk'p) \sinh(Nk''p) = \text{Im}(\text{Tr}M). \quad (4.72)$$

Todo lo anterior se reproduce para el exponente de Floquet negativo, éste satisface la ecuación implícita $\det \left(M - e^{-iNkp} \mathbb{I} \right) = 0$.

La admitancia térmica de superficie para el sistema semi-infinito en el punto $x = 0$ se modifica, es decir, $Y = q(0)/T(0)$, para lo que usamos que

$$\begin{pmatrix} \hat{T}(p) \\ \hat{q}(p) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \hat{T}(0) \\ \hat{q}(0) \end{pmatrix} = e^{ikp} \begin{pmatrix} \hat{T}(0) \\ \hat{q}(0) \end{pmatrix}, \quad (4.73)$$

entonces

$$\left(M - e^{ikp} \mathbb{I} \right) \begin{pmatrix} \hat{T}(0) \\ \hat{q}(0) \end{pmatrix} = 0, \quad (4.74)$$

de esta relación encontramos que la admitancia toma las expresiones

$$Y = -\frac{M_{11} - e^{ikp}}{M_{12}} = -\frac{M_{21}}{M_{22} - e^{ikp}}. \quad (4.75)$$

Es así que la reflectancia térmica $R = |r|$, con $r = (Y_0 - Y)/(Y_0 + Y)$, cambia entre los sistemas finito y semi-infinito debido a la admitancia térmica Y , que para el caso finito está dada por la Ec. (4.48) y para el semi-infinito se obtiene gracias al teorema de Floquet con la Ec. (4.75).

4.2.3.1. Estructura de bandas térmicas

Expusimos cómo el teorema de Floquet permite determinar cuáles son las soluciones de la ecuación de Cattaneo en un sistema multicapa periódico, establece que no es suficiente encontrar la matriz fundamental si no que es necesario garantizar la periodicidad de la solución, información que guardan los exponentes de Floquet. En adición a la consistencia matemática de la solución debemos imponer la validez física, para abundar en esto retomamos el concepto de estructura de bandas de estado sólido que se usa para estudiar cristales.

Consideremos la ecuación diferencial de Hill, dada por

$$f''(x) + r(x)f(x) = -\lambda f(x), \quad (4.76)$$

con $r(x)$ una función p-periódica de valores reales y λ un parámetro que puede tomar valores reales o complejos (120).

Las soluciones $f(x)$ de la ecuación de Hill son acotadas si existe $\mathcal{M} > 0$ tal que para $x \rightarrow \pm\infty$ se tiene que $|f(x)| < \mathcal{M}$, condición que es equivalente a que las soluciones de la ecuación de Hill sean estables¹. Si las soluciones no son acotadas entonces tampoco son estables. En términos intuitivos la estabilidad se entiende como el comportamiento donde las soluciones nunca se alejarán de la solución de equilibrio.

Con ayuda del cambio de variable $g(x) = f'(x)$, la ecuación de Hill se lleva a un sistema de ecuaciones autónomo de la forma $\vec{f}'(x) = A(x)\vec{f}(x)$ con $\vec{f}(x) = (f(x), g(x))^T$ y

$$A(x) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -(r(x) + \lambda) & 0 \end{pmatrix},$$

una matriz p-periódica. Es así que empleamos el teorema de Floquet, de donde notamos que los exponentes de Floquet (μ), que son los valores propios de la matriz de monodromía, satisfacen la ecuación característica $\det(C - e^{\mu p}I) = 0$, con C la matriz de monodromía o matriz fundamental

¹Se refiere a la estabilidad en el sentido de Lyapunov, que establece que si para todo $\epsilon > 0$ existe $\delta > 0$ tal que si $f(x)$ es solución de la ecuación diferencial con $|f(0) - f^*| < \delta$ entonces para cualquier $x \geq 0$ se tiene que $|f(x) - f^*| < \epsilon$, con f^* la solución de equilibrio. Entendemos solución de equilibrio por aquella que satisface que $f'(x) = 0$. (120)

principal. Esta ecuación se reescribe como $e^{2\mu p} - e^{\mu p} \text{Tr}C + \det C = 0$, las raíces de esta ecuación, $e^{\mu_1 p}$ y $e^{\mu_2 p}$, cumplen que

$$e^{\mu_1 p} + e^{\mu_2 p} = \text{Tr}C \quad (4.77)$$

y

$$e^{\mu_1 p} e^{\mu_2 p} = \det C. \quad (4.78)$$

El $\det C$ coincide con el wronskiano de la ecuación de Hill, que se define como $W(u_1(x), u_2(x)) = u_1 u_2' - u_2 u_1'$, donde $u_1(x)$ y $u_2(x)$ son soluciones de la ecuación¹. Al derivar el wronskiano encontramos que $W' = u_1 u_2'' - u_1'' u_2 = -u_1(r(x) + \lambda)u_2 + u_2(r(x) + \lambda)u_1 = 0$, es decir que $W = \text{cte}$, por lo que para la matriz de monodromía $\det C$ es constante.

Las expresiones (4.77)-(4.78) ayudan a establecer la condición de estabilidad de las soluciones de la ecuación de Hill. Hay dos posibilidades, que $e^{\mu_1 p} \neq e^{\mu_2 p}$ y las raíces son pares de complejos conjugados, o que $e^{\mu_1 p} = e^{\mu_2 p}$, *i.e.* sólo hay un valor propio de multiplicidad dos. Notamos que para el primer caso $\mu_{1,2} = a \pm ib$, por lo que $e^{2ap} = \det C$, para que la solución esté acotada es necesario que la parte real satisfaga que $e^{2ap} \leq 1 \Rightarrow |e^{ap}| \leq 1$, por lo que la condición de estabilidad es que $|\det C| \leq 1$. Mientras que para el caso con un sólo exponente de Floquet, éste es real y para que la solución sea estable debe cumplirse que $|\det C| \leq 1$ (120, 121, 122). En ambos casos, la condición $|\det C| < 1$ nos lleva a un tipo de estabilidad conocida como asintótica, donde las soluciones tienden a la solución de equilibrio, en lugar de oscilar alrededor de ella como ocurre en la estabilidad usual.

Las soluciones a la ecuación de Hill están parametrizadas por λ a través del exponente de Floquet, cuyo valor define regiones de estabilidad e inestabilidad para las soluciones. El teorema de Oscilación (123) dice que existen intervalos de soluciones estables e inestables que se alternan de forma ordenada. Este comportamiento es el trasfondo de la existencia de estructura de bandas de un cristal.

Consideramos el problema de determinar la función de onda $\psi(x)$ de un electrón en un cristal perfecto unidimensional, la periodicidad de este problema se incorpora a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a través de un potencial p-periódico² $V(x + p) = V(x)$, dada por

$$\psi''(x) + V(x)\psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E\psi, \quad (4.79)$$

con E la energía propia del electrón, m su masa y \hbar la constante de Planck. El teorema de Floquet aplicado a este problema da origen al famoso teorema de Bloch, que establece que los *eigenestados* o soluciones al problema están dados por ondas planas de la forma $\psi_{nk}(x) = e^{ikx} u_{nk}(x)$, con $u_{nk}(x + p) = u_{nk}(x)$ conocida como función de Bloch, mientras que k define el vector de onda de Bloch y que toma el rol de nuestro exponente de Floquet.

¹Para $W = 0$ las soluciones son linealmente dependientes y para $W \neq 0$ son linealmente independientes.

²La periodicidad del sistema recae en la determinación de la lattice de Bravais (124).

Observamos que para este problema el parámetro λ está dado por la energía E . En mecánica cuántica los estados de un sistema son vectores de un espacio de Hilbert, se trata de operadores lineales hermíticos¹, es decir, que sus valores propios son reales. El operador u observable hamiltoniano \hat{H} tiene a la energía como eigenvalor asociado, el cual siempre debe ser una cantidad real (25). El hamiltoniano de este problema está dado por el lado derecho de la ecuación de Schrödinger.

La energía tiene dependencia del vector de onda de Bloch, $E = E(k)$, por lo que k determina a los valores de la energía que son admitidos en el sentido matemático, selección que resulta del teorema de Bloch. Sin embargo, se debe cumplir la condición de que E sólo puede tomar valores reales. La exclusión de los valores del parámetro de $\lambda = E$ que no sean reales, a pesar de garantizar la periodicidad del problema, equivale a la exclusión de los valores de λ que no garanticen la estabilidad de las soluciones a la ecuación de Hill.

La gráfica de la energía como función del vector de onda de Bloch da lugar a una herramienta conocida como estructura de bandas de la energía. Se trata de una gráfica que restringe su dominio de representación a la celda unitaria que contiene precisamente un punto de la lattice del cristal en cuestión, conocida como celda de Brillouin (25), la restricción del dominio tiene por resultado que la energía sea una curva multivaluada. La condición de estabilidad de las soluciones nos lleva a valores prohibidos para la energía², intervalos que se alternan de forma ordenada con valores admitidos según lo establecido en el teorema de Oscilación.

La construcción de la estructura de bandas de un cristal es una tarea compleja, en este trabajo simplificamos mucho su exposición. Lo que resaltamos es que hay valores de k para los que la energía presenta brechas prohibidas, que se traduce en soluciones prohibidas con la condición de estabilidad como criterio de selección. Con esta discusión en mente regresamos al problema del sistema laminado térmico o *cristal térmico*.

Empleemos la estructura de bandas para estudiar el fenómeno de conducción de calor en cristales térmicos. La ecuación de Cattaneo para el cristal térmico tiene números de onda que toman valores complejos, corresponde al caso en que $e^{\mu_1 p} \neq e^{\mu_2 p}$ son pares de complejos conjugados, por lo que exigiremos a las soluciones que $|Re(e^{\mu p})| < 1$. Con ello garantizamos la estabilidad asintótica. Esta restricción nos permite construir una estructura de bandas análoga al caso cuántico, pero con el parámetro $\lambda \in \mathbb{C}$.

En Esquivel (1993) (108), la estructura de bandas elástica se construye a partir de la relación de dispersión $k = k(\omega)$, el vector de onda toma valores reales o imaginarios puros, no toma valores

¹Se dice que un operador lineal \hat{A} que vive en un espacio vectorial es hermítico o hermitiano si bajo la operación de producto interior del espacio cumple que $\langle \hat{A}x, y \rangle = \langle x, \hat{A}^*y \rangle$ (25).

²Usualmente llamados *band gap* o brechas prohibidas de energía.

mezclados. Obtienen la estructura de bandas del vector de onda de Floquet tomando a los valores reales como los valores permitidos, porque para esos valores la onda se propaga en el medio, en contra parte los valores imaginarios del vector de onda se consideran prohibidos pues la onda no alcanza a propagarse en el medio. Muestran cómo la reflectancia de las ondas elásticas se relaciona con la estructura de bandas. Los intervalos de frecuencias con reflectancias iguales a la unidad se identifican con las brechas prohibidas, ya que el resultado de ambas condiciones es que las ondas no se propagan en el medio. De forma análoga, los intervalos de frecuencias con reflectancias diferentes a uno corresponden a bandas permitidas, ya que en esos valores de la frecuencia las ondas se propagan en el medio. En resumen, la estructura de bandas y la gráfica de la reflectancia describen cómo se propagan las ondas en el medio periódico y se pueden emplear como representaciones equivalentes, equivalencia que usamos en el estudio de los espejos de Bragg térmicos.

Para el caso térmico observamos que el vector de onda térmico de Floquet k es siempre complejo, esto implica que hay frecuencias para las que la parte real e imaginaria de k son comparables y la reflectancia no toma los valores límite 0 o 1. Debido a este comportamiento en el caso térmico no hablamos de brechas prohibidas o bandas permitidas. Las regiones de reflectancia alta son aquellas en las que domina el comportamiento difusivo, las identificamos con el anglicismo *stop-band* porque describe a las ventanas de frecuencias de circuitos electrónicos donde la señal que circula no logra pasar. Mientras que reflectancias bajas se asocian a intervalos de frecuencias para las que domina el comportamiento ondulatorio y en el contexto de los circuitos electrónicos el término corresponde al de *pass-band*. Observemos que en el caso de la ley de Fourier no se espera que la reflectancia adquiera valores altos y bajos, en su lugar esperamos un comportamiento monótono creciente, como discutimos adelante.

En la Figura 4.4 mostramos la relación que existe entre la estructura de bandas térmica y la reflectancia $R = |r|$. En el panel (a) graficamos la relación de dispersión $k = k(\omega)$ de un sistema bicapa semi-infinito en una secuencia m2-m1 de los materiales mostrados en la tabla 4.1, cada ancho de capa está dado por $d = 100\mu\text{m}$. La línea negra corresponde a la parte real del vector de onda térmico, k' ; la línea roja corresponde a la parte imaginaria, k'' . En el panel (b) graficamos a R para el mismo sistema con admitancia térmica dada por la Ec. (4.75). Mostramos líneas horizontales verdes que distinguen los intervalos de frecuencias en donde domina alguno de los comportamientos esperados, ondulatorio o difusivo. La región I se caracteriza por tener a $k'' = 0$, $k' \neq 0$ y valores bajos de R , es así que la onda térmica alcanza a propagarse dominando el comportamiento ondulatorio de la señal térmica, se trata de una *pass-band*. En la región II observamos que $k'' \neq 0$ y $|k''| < |k'|$, R alcanza valores cercanos a la unidad, frecuencias en las que domina el comportamiento difusivo y la

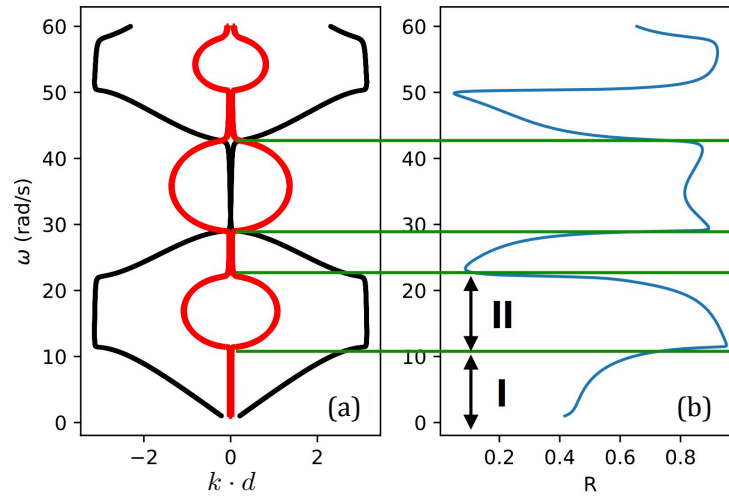


Figura 4.4: (a) Gráfica de la relación de dispersión $k = k(\omega)$ de un sistema bicapa semi-infinito en una secuencia m2-m1 de los materiales mostrados en la tabla 4.1, cada ancho de capa está dado por $d = 100\mu\text{m}$. La línea negra corresponde a la parte real de k , mientras que la línea roja a la parte imaginaria de k . (b) Reflectancia R para el sistema semi-infinito tomando la admitancia térmica de la Ec. (4.75).

señal térmica se amortigua antes de alcanzar propagarse en el medio, es una *stop-band*. Notemos que R toma los valores 0 y 1 para algunas frecuencias, a diferencia de las estructuras de bandas usuales en donde ocurre para intervalos completos. Como ya discutimos, esto viene de que el parámetro $\lambda \in \mathbb{C}$ para la ecuación de Cattaneo, en lugar de exigir que sea real como ocurre en la ecuación de Schrödinger.

La Figura 4.4 nos ayuda a visualizar el vínculo entre la reflectancia y el comportamiento de la señal térmica según lo indica la estructura de bandas: es suficiente conocer a R para esbozar la estructura de bandas térmicas. Es así que tenemos las herramientas necesarias para estudiar los sistemas periódicos multicapa que hemos titulado *espejos de Bragg térmicos*.

4.3. Espejos de Bragg térmicos

Los espejos de Bragg ópticos son metamateriales que se construyen a partir de alternar capas de materiales con índices de refracción de valores contrastantes. La fabricación de espejos de Bragg ópticos ha perseguido la construcción de sistemas ópticos y optoelectrónicos sumamente eficientes debido a que se consiguen altos valores de la reflectancia o en su defecto, la manipulación de la misma (125). La naturaleza ondulatoria de las soluciones a la ecuación de Cattaneo y el valor superior de R respecto al caso ondulatorio nos invitan a explorar el diseño de espejos de Bragg térmicos, en la sección anterior construimos una buena parte de las herramientas necesarias para su estudio.

Con el fin de mostrar el comportamiento de la reflectancia térmica, consideramos aluminio (Al)

(126) y otros dos materiales con propiedades térmicas características de un tejido biológico (epidermis y dermis) (8, 9, 127), los cuales listamos en la tabla 4.1. Como ya discutimos en el capítulo 2, son abundantes los tejidos que presentan comportamientos de tipo no-difusivo. Es de relevancia el estudio de estos materiales biológicos, o de materiales diseñados para reproducir sus características como lo son los llamados *gel-phantom* (128), para entender, modelar y aplicar las teorías no-difusivas de conducción de calor.

Material	Conductividad térmica κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Calor específico c_V [$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Densidad de masa ρ [kg m^{-3}]	Tiempo de respuesta τ [s]
epidermis (m1)	0.235	3600	1500	1
dermis (m2)	0.445	3300	1116	20
Al	237	921	2707	2×10^{-10}

Tabla 4.1: Propiedades térmicas de los materiales usados en el ejemplo numéricos de un sistema laminado, datos tomados de (8, 9). Nos referimos al tejido biológico epidermis como material 1 o m1, y al tejido biológico dermis como material 2 o m2.

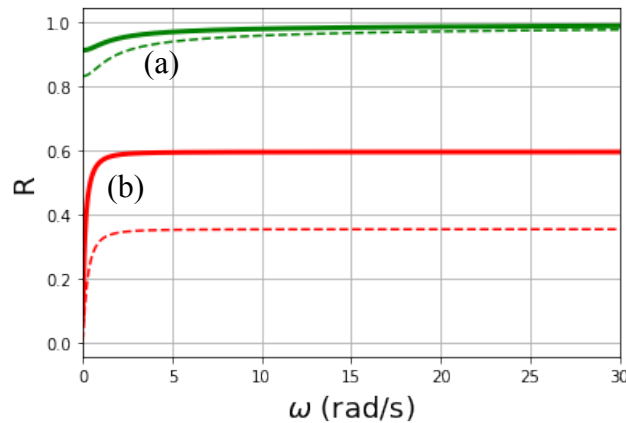


Figura 4.5: (a) Reflectancia R entre el medio etiquetado como material 1 ($x < 0$) y el semi-espacio hecho de Al ($x > 0$); (b) Reflectancia R entre el medio etiquetado como material 1 ($x < 0$) y el semi-espacio hecho de material 2 ($x > 0$). Las propiedades de los diferentes materiales se encuentran en la Tabla 4.1. Como ha sido explicado en el texto la reflectancia para ondas térmicas se define como $R = |r|$ (línea sólida), mientras que para ondas que tienen una relación cuadrática entre la potencia y el campo se tiene que $R = |r|^2$ (línea segmentada). Para metales, como el Al, se tiene un tiempo de relajación muy pequeño por lo que se comportan como reflectores perfectos.

Antes de pasar a la estructura de espejo de Bragg consideramos un semi-espacio ($x > 0$) en contacto térmico perfecto con un sustrato hecho de epidermis (m1) ($x < 0$), en un caso el medio es de Aluminio (Al) y en otro caso de dermis (m2), en la interface $x = 0$ estudiamos el comportamiento de la reflectancia para cada caso. En la Figura 4.5 graficamos a la reflectancia R como una función de la frecuencia ω . Las líneas sólidas corresponden a la reflectancia dada por $R = |r|$ como se establece en la Ec. (4.50), mientras que las líneas segmentadas corresponden a $R = |r|^2$, expresión asociada

a ondas cuya relación entre la potencia y el campo es cuadrática. La reflectancia para el sistema m1-Al (línea verde) muestra una débil dependencia de la frecuencia, alcanzando el valor máximo de $R = 1$ en frecuencias bajas; esto se debe a que el Aluminio es un buen conductor y su tiempo de relajación puede considerarse despreciable. Por otro lado, la reflectancia del sistema m1-m2 (línea roja) no alcanza a la unidad, consiguiendo su máximo en $R = 0.6$, aunque también lo hace en bajas frecuencias, notamos que el tiempo de respuesta de m2 es superior al de Al. Ambos casos presentan sus máximos a bajas frecuencias, este comportamiento nos permite reducir el dominio de frecuencias a considerar en los casos de estudio ($0 < \omega < 30$ rad/s). Esta elección es consistente con la Figura 4.2, en donde mostramos la relación entre la longitud de onda térmica λ_{th} , longitud de penetración δ_{th} y longitud característica ℓ para el material m1, de donde resulta que el intervalo de frecuencias necesario para estudiar estas relaciones coincide con $0 < \omega < 10$ rad/s. La Figura 4.6 muestra el comportamiento de la longitud de penetración térmica como función de la frecuencia, correspondiente a las líneas sólidas para epidermis (verde), dermis (roja) y Aluminio (azul); las líneas punteadas están asociadas al valor asintótico de esta longitud de penetración dada por $\delta_{th} = 2\alpha/v$.

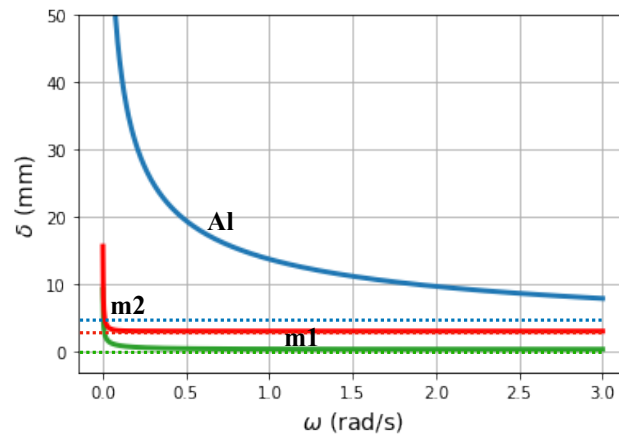


Figura 4.6: Longitud de penetración térmica δ_{th} (en mm) como una función de la frecuencia para los materiales mostrados en la Tabla 4.1. Las líneas punteadas indican el valor asintótico dado por $\delta_{th} = 2\alpha/v$.

Vamos a determinar R para la configuración de tipo espejo de Bragg, lo que conseguimos al alternar capas de dos materiales con admitancias térmicas distintas y cada una con un ancho d . Como en el caso óptico, esperamos que la heterogeneidad del sistema impacte en obtener una reflectancia R que alcance altos valores para distintos intervalos de frecuencia, es decir, se rompa la monotonicidad que se presenta en sistemas homogéneos semi-infinitos como el de la Figura 4.5.

4.3.1. Caso 1

Para este primer caso consideramos un espejo térmico cuya capa inicial es dermis (m2) y se alterna con capas de epidermis (m1), el par de capas m2-m1 constituye la celda unitaria que secuen-

ciamos para formar el espejo, el medio inicial y el sustrato del sistema se omiten como parte de la configuración. Suponemos que el ancho de cada capa es $d = 100\mu\text{m}$.

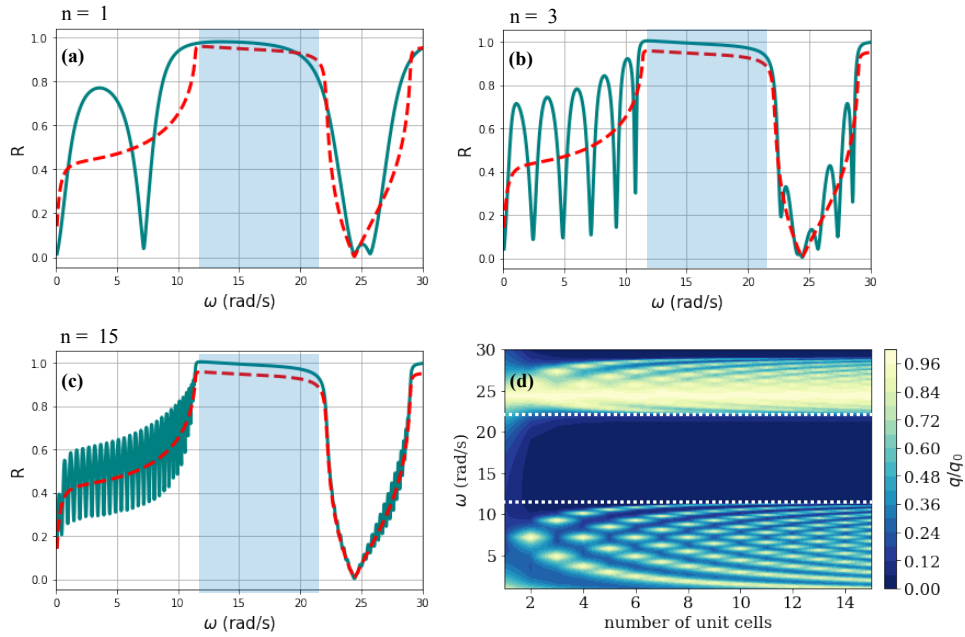


Figura 4.7: Para un espejo de Bragg térmico construido con la celda unitaria m2-m1 (tabla 4.1) con ancho de capa $d = 100\mu\text{m}$, presentamos en (a-c) la gráfica de la reflectancia $R = |r|$ como una función de la frecuencia para distintos números de celdas unitarias (línea sólida azul); la línea roja segmentada representa el caso periódico semi-infinito. En (d) mostramos al flujo de calor normalizado evaluado en $x = 0$, se grafica como función de la frecuencia y el número de celdas unitarias. La normalización se hace con el flujo de calor incidente, \hat{q}_0 . Las líneas blancas punteadas indican la posición de la banda de frecuencias donde la señal térmica no logra propagarse en el cristal, análoga a la banda prohibida del caso cuántico.

En los paneles (a), (b) y (c) de la Figura 4.7 mostramos a la reflectancia $R = |r|$ como una función de la frecuencia para distintos números de celdas unitarias. La línea segmentada roja corresponde a la reflectancia del sistema semi-infinito, por lo que usamos la admitancia térmica que se obtiene del teorema de Floquet (Ec. (4.75)). La línea sólida azul corresponde a R para el espejo de Bragg de n celdas unitarias en donde se usa la admitancia térmica del sistema finito de la Ec. (4.48). Por otro lado, en el panel (d) presentamos una gráfica de contorno del flujo de calor \hat{q} normalizado con la magnitud del flujo de calor incidente \hat{q}_0 . El eje vertical corresponde a la frecuencia, en el eje horizontal está el número de celdas unitarias n y la escala de color corresponde a \hat{q}/\hat{q}_0 .

Observamos que los intervalos de frecuencias de alta reflectancia coinciden con bajos valores del flujo de calor, es decir, la señal térmica no logra propagarse y funciona como stop-band. La gráfica de contorno para el flujo de calor es una forma visualmente agradable de construir la estructura de bandas de la Figura 4.4, los colores más brillantes corresponden a las regiones donde predomina el comportamiento ondulatorio de la señal térmica (pass-bands). Señalamos que para pocas celdas

unitarias ($n = 3 - 5$) en los paneles (a) y (b) se alcanza a definir la stop-band, delimitada por la línea blanca punteada del panel (d).

La reflectancia en la Figura 4.7 tiene la forma característica de la estructura de bandas de un sistema periódico (108), pero la despojamos de la interpretación de bandas prohibidas y permitidas. El comportamiento no-monótono de la reflectancia es consecuencia de la introducción de un tiempo de retardo en el modelo de conducción de calor (ecuación de Cattaneo). Al resolver la ecuación de Fourier para el sistema periódico no aparecen las ventanas de frecuencia de bajos y altos valores para la reflectancia, se observa un comportamiento monótono para la R y por tanto para el flujo de calor. Mostramos este comportamiento en la Figura 4.8, equivalente a la Figura 4.7(d). Usamos la misma secuencia $m2 - m1$ y en lugar de resolver la ecuación de Cattaneo, tomamos los tiempos de respuesta nulos en cada material ($\tau_1 = \tau_2 = 0$) que equivale a resolver la ecuación de difusión o ley de Fourier.

Determinamos el perfil de temperatura en un sistema periódico multicapa para dos modelos de conducción el primero que considera un tiempo de respuesta del sistema ante una perturbación térmica y conocemos como caso de Cattaneo; el segundo que supone la respuesta instantánea del sistema ante una perturbación térmica y que corresponde a la ley de Fourier. Para ambos casos propusimos una solución armónica en el tiempo, es decir, en ambos inducimos un comportamiento oscilatorio en la temperatura, sin embargo sólo en el caso de Cattaneo obtenemos una estructura de bandas térmica, comportamiento típico de la propagación de ondas en un medio periódico.

Enfatizamos que el comportamiento del flujo de calor en un sistema periódico se consigue al determinar el comportamiento de la reflectancia. A su vez, éste es equivalente al estudio de la relación de dispersión y la estructura de bandas. La aparición de bandas que permiten el paso de las ondas térmicas (pass-band) y bandas que la inhiben (stop-band), sólo ocurre cuando usamos a la ecuación de Cattaneo como modelo de conducción, no puede ser reproducido por la ley de Fourier. En consecuencia, no es posible construir una estructura de bandas para el caso difusivo.

Que las bandas térmicas sean exclusivas de la solución a Cattaneo, las coloca como potencial criterio experimental para verificar o descartar la existencia de las ondas térmicas. Un diseño experimental del tipo espejo de Bragg térmico puede ser un acierto en el argot de la conducción de calor.

4.3.2. Caso 2

Al tomar a la ecuación de Cattaneo como modelo de conducción de calor en el estudio de sistemas periódicos multicapa, se predice la existencia de estructuras de bandas térmicas. Se trata de ventanas de frecuencias en las que se inhibe o permite el paso de ondas térmicas. La posibilidad de fabricar

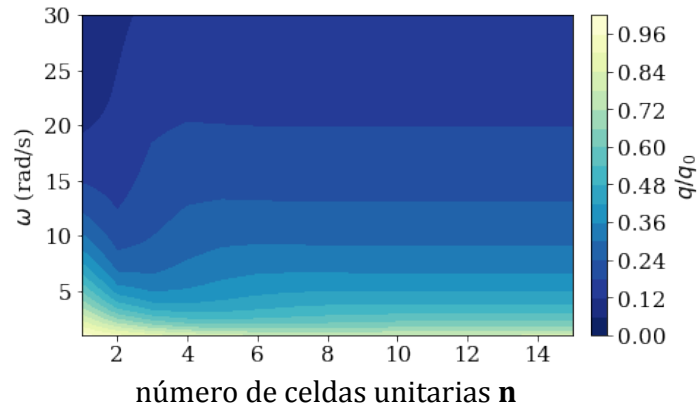


Figura 4.8: Gráfica de contorno del flujo de calor normalizado (\hat{q}/\hat{q}_0) evaluado en $x = 0$ para la secuencia $m2 - m1$ con número de celdas unitarias n , suponemos que el tiempo de respuesta τ es nulo en cada material, esto corresponde al caso difusivo o ley de Fourier.

dispositivos tipo espejo de Bragg térmico empuja a la variación de configuraciones de los mismos.

Al modificar la celda unitaria de un espejo de Bragg modificamos la respuesta térmica del sistema completo. Hay diversas formas de conseguirlo, por ejemplo variando el ancho de capa, la secuencia de los materiales, o al introducir defectos en la celda unitaria, en analogía al dopaje de cristales.

En esta sección elegimos la modificación en la secuencia de la celda unitaria $m1-m2$, reemplazamos una capa del material 1 ($m1$) por una capa aluminio (Al), también modificamos el grosor de esta capa por $d' = 0.01d = 1\mu\text{m}$. Es conveniente también reemplazar la celda unitaria por la secuencia $m1-m2\text{-Al-}m2$, cuyo grosor pasa a ser $3.01d$, en lugar de $2d$. Para este caso, la reflectancia y el flujo de calor normalizado, se presentan en la Figura 4.9.

En los paneles (a)-(c) de la Figura 4.9 mostramos a R como función de la frecuencia, nuevamente la línea sólida corresponde al caso finito con n el número de celdas unitarias, la línea segmentada es el caso semi-infinito. El panel (d) vuelve a mostrar el comportamiento del flujo de calor.

La modificación de la celda unitaria impacta en la gráfica de R , en donde surgen nuevas ventanas de frecuencias que indicamos con los rectángulos sombreados. Observamos que la reflectancia para $n = 1$ y $n = 3$ consigue parecerse al caso semi-infinito. Notamos que para pocas celdas unitarias ($n = 1, 3$) se alcanzan a definir bien las ventanas de frecuencias con altos valores de R , no así con las ventanas de frecuencias con R bajas, que aparecen bien definidas hasta que $n = 15$ (c). En la analogía con el estudio de cristales, la introducción de defectos permite la aparición de nuevos estados del sistema. La modificación premeditada del comportamiento de R a través de la introducción de defectos en la secuencia de los espejos de Bragg, es una puerta de entrada al control del flujo de calor, característica deseada por ejemplo en la construcción de dispositivos electrónicos.

La Figura 4.10 refuerza la descripción del surgimiento de nuevos estados del sistema. En los

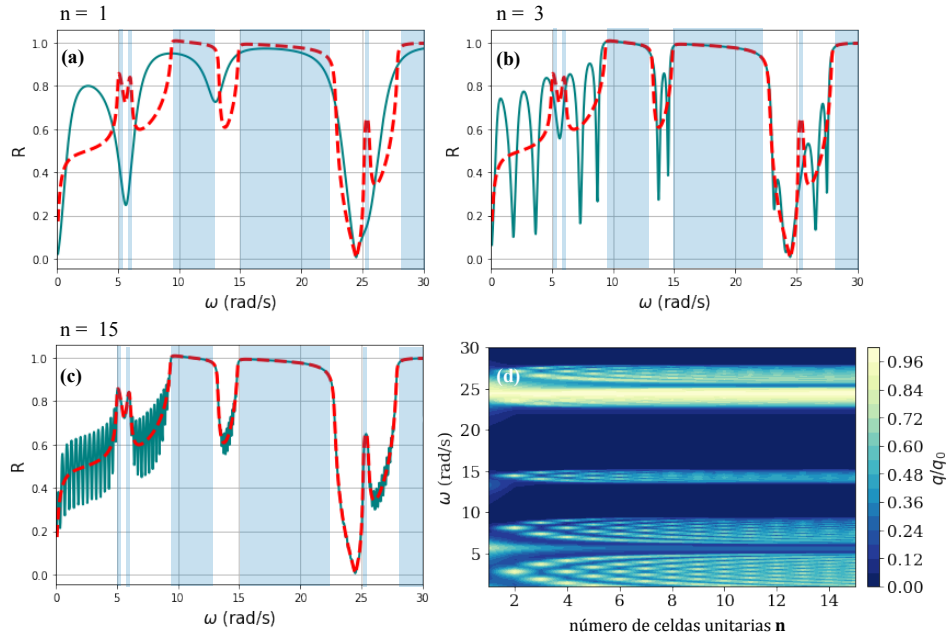


Figura 4.9: Para un espejo de Bragg térmico construido con la celda unitaria modificada a m2-m1-Al-m1 (tabla 4.1) con ancho de capa $d = 100\mu\text{m}$ para m1 y m2, para la capa de aluminio $d' = 0.01d$. Presentamos en (a-c) la gráfica de la reflectancia $R = |r|$ como una función de la frecuencia para distintos números de celdas unitarias (línea sólida azul); la línea roja segmentada representa el caso periódico semi-infinito. En (d) mostramos al flujo de calor normalizado evaluado en $x = 0$, se grafica como función de la frecuencia y el número de celdas unitarias. La normalización se hace con el flujo de calor incidente, \hat{q}_0 .

extremos mostramos a R para el caso semi-infinito para la secuencia m2-m1 (a) y para m2-m1-Al-m1 (b), en el centro está la gráfica de contorno del flujo de calor de ambos casos. Bajos valores de la reflectancia implican altos valores de flujo de calor, altos valores de R describen bajos valores del flujo de calor. Notamos que la celda unitaria original (a) se caracteriza por tener la ventana de frecuencias (12,22) rad/s que inhibe el paso de la señal térmica; al introducir la capa de aluminio en la secuencia dada por m2-m1-Al-m1 (b) la stop-band se rompe, en su lugar aparecen dos ventanas de frecuencias que permiten el paso de las ondas térmicas.

Los metales tienen tiempos de relajación despreciables, siguen la ley de Fourier y son maleables, ventajas que pueden motivar a usar metales para fabricar capas delgadas bien definidas y que se introduzcan en sistemas periódicos que se describan con la ecuación de Cattaneo, es decir, sistemas periódicos que presenten estructuras de bandas. La figura comparativa 4.10 da una muestra de la potencialidad de modificar las propiedades del transporte de calor al simplemente introducir capas delgadas de aluminio.

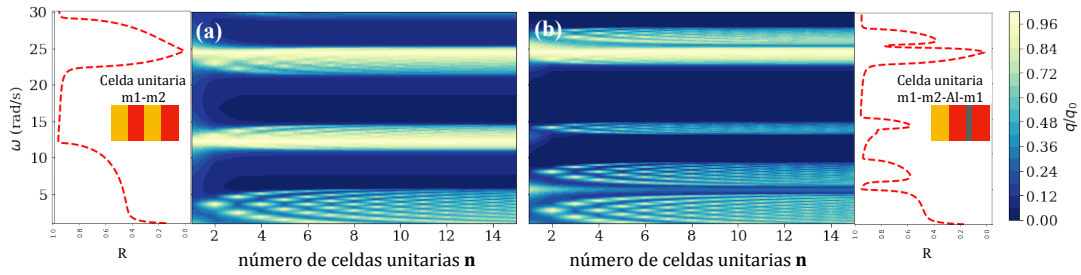


Figura 4.10: (a) Reflectancia y flujo de calor del sistema semi-infinito construido con la celda unitaria m2-m1. (b) Reflectancia y flujo de calor del sistema semi-infinito construido con la celda unitaria modificada dada por m2-m1-Al-m1.

4.3.3. La ecuación de Cattaneo a prueba

En resumen, mostramos la posibilidad de construir espejos de Bragg para ondas térmicas que son solución de la ecuación de Cattaneo, mostramos que esta construcción no funciona si se toma a la ley de Fourier como modelo de conducción de calor. Estos espejos se construyen al alternar capas de materiales con tiempos de respuesta no nulos, al menos alguno de ellos. Los materiales se caracterizan por alcanzar valores altos de la reflectancia en bajas frecuencias debido a que $R = |r|$, a diferencia de otras ondas, donde existe una relación cuadrática entre el campo que genera las ondas y el flujo de energía, por lo que la reflectancia es $R = |r|^2$.

Modificamos la respuesta de los espejos de Bragg al introducir una capa de aluminio de ancho menor en la celda unitaria. Observamos que en general se pueden inducir ventanas de frecuencias de bajas o altas reflectancias al introducir modificaciones en la celda unitaria de un espejo de Bragg, es decir, se pueden fabricar bandas que permitan el paso de las ondas térmicas o bandas que lo inhiban.

Mencionamos también la utilidad de los espejos de Bragg para demostrar o descartar la naturaleza ondulatoria de la temperatura y el flujo de calor para los materiales cuyos tiempos de respuesta no puedan despreciarse.

Este trabajo carece de la evidencia experimental que lo avale, es necesario comparar nuestra propuesta con los resultados experimentales que resulten de construir los espejos de Bragg. No hay duda en la necesidad de construir aproximaciones teóricas para describir el fenómeno de conducción de calor fuera del régimen difusivo, sin embargo hay muchas propuestas (32). En este trabajo sólo abordamos a la ecuación de Cattaneo, que es la propuesta que corrige la propagación con velocidad infinita de una señal térmica, no corrige los efectos de tamaño. Respecto a este modelo nos propusimos discutir algunos detalles que surgen al modelar las señales térmicas como señales ondulatorias: ¿Se puede definir el vector de onda?, ¿cómo es su relación de dispersión?, ¿se reflejan las ondas térmicas?, ¿qué significa la propagación de una onda térmica?, entre otras preguntas. Con esto queremos decir

que a pesar de haber tomado *un problema pequeño* aún hay mucho por discutir.

Ante la pregunta ¿dónde podemos usar las ondas térmicas?, en el siguiente capítulo presentamos otra configuración experimental donde es posible la aplicación de la ecuación de Cattaneo

En este capítulo analizamos el calentamiento fototérmico de nanopartículas esféricas plasmónicas embebidas en un medio de tipo no-Fourier, el cual describimos a través de la ecuación de Cattaneo-Vernotte. Exponemos la solución a un ejemplo numérico que asemeja la configuración de la Terapia Fototérmica Plasmónica (PPTT) con nanoesferas de oro.

5.1. Calentamiento de nanopartículas esféricas por efecto fototérmico

El término *nanopartículas* (NPs) se refiere a partículas con longitud característica menor a los 100 nm, se pueden fabricar de diversos materiales. Los tamaños diminutos de estas partículas tienen una fuerte influencia en sus propiedades físicas y químicas (129).

Las NPs metálicas han mostrado ser eficientes transfiriendo calor al medio en el que están embebidas después de ser iluminadas con radiación electromagnética, proceso que recibe el nombre de *calentamiento fototérmico*. El mecanismo de calentamiento se desarrolla de la siguiente forma: un haz láser de alta potencia incide sobre las NPs metálicas; el campo eléctrico asociado excita los portadores de calor de las NPs, los electrones son los portadores de calor mayoritarios en metales; la energía que adquieren los portadores se convierte en calor y es transferida al medio que las rodea (130). En resumen, hay dos momentos involucrados en el calentamiento: el primero, vinculado a calentar las NPs y el segundo momento, en donde las NPs actúan como fuentes de calor del medio en el que están inmersas.

La interacción entre la radiación electromagnética y las NPs metálicas determina el proceso de calentamiento. El estudio de las propiedades ópticas de las NPs clarifica esta interacción. Desde la perspectiva electromagnética, los metales se asemejan a plasmas porque cuentan con una proporción grande de electrones de conducción móviles. La interacción en frecuencias específicas de luz con algunos metales da pie a oscilaciones colectivas de los electrones de conducción que se conocen como *plasmones* o *modos plasmónicos* (131). Al igual que en el caso de los fonones, los plasmones son cuasipartículas. A continuación describimos el proceso de absorción de energía de las nanopartículas.

5.1.1. Absorción óptica

El material, el tamaño y la forma de las NPs son factores determinantes en la absorción de energía electromagnética, energía que después actúa como fuente de calor del medio circundante. En este trabajo suponemos que las NPs son esferas de oro (Au) de radio R , sus propiedades dieléctricas están dadas por $\epsilon(\omega)$ y están inmersas en un medio de constante dieléctrica ϵ_h , por el momento no es necesario especificar sus propiedades térmicas.

Supongamos que se ilumina la NP esférica con una onda electromagnética de longitud de onda λ . Los electrones de la NP comienzan a oscilar por acción del campo eléctrico externo, se trata de un campo homogéneo y su incidencia es normal, *i.e.* con polarización \hat{s} , dado por $\vec{E}^{ext} = E_0 \hat{s} e^{i\omega t}$, por lo que la respuesta de la NP está dada por el momento dipolar

$$\vec{p} = \alpha_{em}(\omega) \vec{E}^{ext}. \quad (5.1)$$

En el capítulo 2, dedicado a la teoría de medio efectivo, expusimos que la polarizabilidad α_{em} de una esfera es

$$\alpha_{em}(\omega) = 4\pi R^2 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_h}. \quad (5.2)$$

La energía que absorbe la NP por unidad de tiempo, representada con P_{abs} , es proporcional a la potencia por unidad de área que incide en la NP, llamada irradiancia $I(t)$, con la sección transversal de absorción σ_{abs} [m^{-2}] como constante de proporcionalidad. Entonces, se establece que

$$P_{abs}(t) = \sigma_{abs} I(t). \quad (5.3)$$

La energía total que absorbe la NP de la luz incidente es $E_T = \int P_{abs}(t) dt = \sigma_{abs} \int I(t) dt$ (132). Es así que σ_{abs} cuantifica la energía que la NP suministra al medio que la rodea al restablecerse el equilibrio térmico.

En general la NP no absorbe toda la energía incidente, también tiene lugar la dispersión de la luz debido que la NP actúa como obstáculo. Sin embargo, en el caso de partículas pequeñas, donde la longitud característica es mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente ($R \ll \lambda$), este efecto puede despreciarse (109). Por lo que

$$\sigma_{abs}(\omega) = k_{em} \text{Im} \left(\vec{E} \cdot \vec{p} \right) = k_{em} \text{Im} (\alpha_{em}), \quad (5.4)$$

donde k_{em} es el número de onda de la onda incidente (133). Notamos que la polarizabilidad α_{em} toma valores complejos, esto se debe a que la función dieléctrica del oro $\epsilon(\omega)$ es una función de respuesta lineal causal y, de forma análoga a la susceptibilidad térmica $\hat{\mathcal{K}}$, sus partes real e imaginaria están

relacionadas a través de las relaciones de Kramers-Krönig.

La función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ contiene la información de las frecuencias donde los plasmones se acoplan a los campos electromagnéticos externos. La manipulación de este efecto permite incrementar el valor de σ_{abs} y con ello se suministra mayor energía térmica al medido en el que está embebida la NP.

En este trabajo usamos la función dieléctrica del oro que resulta del modelo de Drude, el cual propone que los electrones del material oscilan de forma amortiguada respecto a los núcleos que se mantienen fijos, de donde resulta la expresión

$$\epsilon(\omega) \approx \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau_e^{-1})}, \quad (5.5)$$

con ϵ_b la polarización base de los núcleos de oro; ω_p la frecuencia de oscilación de plasma, relacionada a la densidad de electrones de conducción del material; y τ_e^{-1} , un parámetro fenomenológico que se relaciona con el amortiguamiento que sufren los electrones (134).

En caso de que el radio de la NP sea comparable a λ , la aproximación cuasiestática no es válida, ni tampoco la expresión de σ_{abs} en la Ec. (5.4). En su lugar se emplea la teoría de Mie, la cual describe la dispersión de una onda plana debido a la presencia de una partícula esférica. Para esto se debe resolver la ecuación de onda para los campos electromagnéticos y la sección transversal de absorción resulta en una suma infinita de funciones de Riccati-Bessel, que se puede consultar en (133).

Más adelante exponemos cuál es la fuente de luz apropiada para el problema, información que influye en el valor de σ_{abs} . Una de las ventajas de usar materiales plasmónicos para las nanopartículas es que se consigue energía térmica altamente localizada, por lo que las NPs se convierten en fuentes de calor muy eficientes (135). A continuación tratamos el segundo momento del proceso de calentamiento, en donde la NP adquiere la identidad de fuente de calor.

5.1.2. Las nanopartículas como fuentes de calor

La conversión de luz en energía térmica se conoce como efecto fototérmico, entre las técnicas experimentales que aprovechan este fenómeno está la Terapia Fototérmica Plasmónica ¹ o PPTT (135). Esta técnica se usa como terapia médica para destruir tejido enfermo, consiste en introducir NPs de oro a células cancerosas para que funcionen como agentes fototérmicos (136). Si sobre las NPs inciden potencias altas pueden llegar a ablacionar el tejido que las rodea, aunque es suficiente elevar la temperatura de las células cancerosas para inhabilitarlas (109). A esta técnica se le asocian retos

¹Mejor conocida como PPTT acrónimo de Plasmonic Photothermal Therapy.

experimentales, por ejemplo, la falta de precisión en la distribución de los agentes que frecuentemente dañan tejidos sanos (137). Aunque se reconoce la potencialidad médica del uso de NPs existen discusiones respecto a la peligrosidad de introducir materiales de escala nanométrica en el cuerpo humano, los tamaños de las NPs son comparables a las estructuras celulares lo que puede resultar en interacciones no benéficas para la salud (138).

Nos parece muy relevante enunciar estas discusiones porque nuestro trabajo no pretende defender y convencer sobre el uso de la PPTT, en todo caso nos declaramos incapaces de opinar al respecto. Así como se detectan problemas experimentales en la técnica, observamos algunos vacíos teóricos, resolverlos es necesario porque debe abarcarse en la medida de lo posible todo lo relacionado al tratamiento de estas enfermedades.

En la sección anterior abordamos la primera fase de la PPTT, que consiste en la obtención de la sección transversal de absorción σ_{abs} que origina el calentamiento de una nanopartícula de oro. Lo que sigue es la exposición de cómo la NP de oro transfiere la energía ganada hacia el medio en el que está inmersa. Trabajamos este problema bajo la suposición de que el medio exterior a la NP está bien descrito por la ley de Fourier (139, 140), sin embargo, dado que el objetivo de la PPTT es ablacionar tejidos debemos ser cuidadosos con la descripción de sus propiedades térmicas.

En el capítulo 3, dedicado a la ecuación de Cattaneo-Vernotte, hicimos una revisión de materiales que se caracterizan por tener tiempos de respuesta τ no nulos, en particular se señaló que algunos tejidos orgánicos presentan esta cualidad. Por ejemplo, al usar una fuente armónica para calentar tejido biológico en estructura de capa se observa una subestimación del calor transferido al sistema, lo cual corrigen usando la ecuación de Cattaneo como modelo de conducción de calor (141); otro caso es el calentamiento ultra-rápido de NPs embebidas en un medio que se describe con el modelo de doble retardo, de lo que se observa un incremento en la temperatura (142).

Con esta información es que proponemos que la NP de oro de radio R está inmersa en dermis, que es la capa inferior de la piel, un medio de tipo no-Fourier con un tiempo de respuesta no nulo ($\tau \neq 0$), como se muestra en la Figura 5.1. En la Tabla 5.1.2 se encuentran las propiedades térmicas de cada material. En este trabajo presentamos un estudio detallado del calentamiento armónico de un proceso tipo PPTT para dermis descrita con la ecuación de Cattaneo-Vernotte.

A diferencia del problema que trabajamos en el capítulo 3 sobre espejos de Bragg térmicos, en este caso la energía tiene un término de fuente $s(\vec{r}, t)$ que consideramos en la ecuación de conservación de la energía térmica, tal que

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = s. \quad (5.6)$$

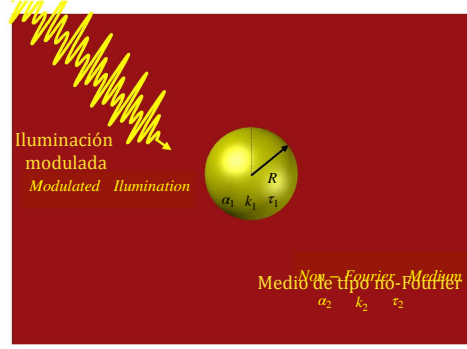


Figura 5.1: Sistema de estudio: consideramos una nanopartícula esférica de oro de radio R con propiedades térmicas $(\kappa_1, \alpha_1, \tau_1 = 0)$, embebida en un medio de tipo no-Fourier con propiedades térmicas $(\kappa_2, \alpha_2, \tau_2)$.

Tabla 5.1: Propiedades térmicas para los materiales usados en la configuración de la Figura 5.1, donde κ es la conductividad térmica, c_v el calor específico a volumen constante, α la difusividad térmica y τ el tiempo de respuesta térmico. Los datos han sido tomados de (10, 11, 12).

Parámetro	Oro (Au)	Dermis	Unidades
κ	317	0.445	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
c_v	129	3300	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
α	1.20×10^{-3}	1.34×10^{-4}	m^2s^{-1}
τ	0	10	s

El objetivo es resolver la ecuación de Cattaneo en el medio compuesto por dermis en donde se ha embebido una NP de oro calentada a través de efecto fototérmico, así que a partir de ahora la información térmica que involucre $\tau \neq 0$ siempre hace referencia a la dermis, así es que omitimos el subíndice 2 en el planteamiento del problema.

Al vincular la ecuación de conservación de la energía con la ecuación de Cattaneo y considerando que la velocidad térmica de la dermis está dada por $v = \tau/\alpha$, obtenemos la EDP de segundo orden para la temperatura dada por

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} T(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\kappa} f(\vec{r}, t), \quad (5.7)$$

en donde definimos a

$$f(\vec{r}, t) = s + \tau \frac{\partial s}{\partial t}, \quad (5.8)$$

una nueva función de fuente pero en este caso para las ondas térmicas. El segundo término nos recuerda la existencia de la inercia térmica, ya que al remover la fuente de energía térmica s , queda un remanente de fuente $-(\tau/\kappa)\dot{s}$ que es suministrado a las ondas térmicas.

Con el afán de facilitar la manipulación matemática dividimos el término de fuente en una parte que depende únicamente de las coordenadas espaciales, $s_1(\vec{r})$, y en otra parte que contiene términos

mixtos, $s_2(\vec{r}, t)$, es decir,

$$s(\vec{r}, t) = s_1(\vec{r}) + s_2(\vec{r}, t). \quad (5.9)$$

En automático se divide la información de la fuente f ,

$$f(\vec{r}, t) = s_1 + \left(s_2 + \tau \frac{\partial s_2}{\partial t} \right). \quad (5.10)$$

Siguiendo el mismo procedimiento separamos la información en el campo de temperatura $T(\vec{r}, t)$. Proponemos dos términos, una componente que se comporte como un término de *corriente directa* $T_{dc}(\vec{r})$ sin dependencia en el tiempo, y otro término de *corriente alterna* $T_{ac}(\vec{r}, t)$, con lo que tenemos

$$T(\vec{r}, t) = T_{dc}(\vec{r}) + T_{ac}(\vec{r}, t). \quad (5.11)$$

La Ec. (5.11) satisface la ecuación de Cattaneo (Ec. (5.7)), desprendiéndose dos EDPs:

$$\nabla^2 T_{dc} = -\frac{1}{\kappa} s_1 \quad (5.12)$$

y

$$\nabla^2 T_{ac} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T_{ac} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} T_{ac} = -\frac{1}{\kappa} \left(s_2 + \tau \frac{\partial s_2}{\partial t} \right). \quad (5.13)$$

Resolvemos por separado estas ecuaciones, aunque en ambos casos empleamos la técnica de funciones de Green independientes del tiempo (Apéndice 8.4) (116). La distribución de temperatura $T(\vec{r}, t)$ para $r > R$ se obtiene resolviendo la ecuación de Cattaneo con fuentes. Establecemos como condiciones iniciales (i) $T(\vec{r}, 0) = 0$ y (ii) $\vec{q}(\vec{r}, 0) = 0$; mientras que las condiciones de frontera son (i) la continuidad de la temperatura y (ii) la continuidad del flujo de calor a lo largo de la superficie de la partícula, esto es en $r = R$. Una vez más, no tomamos en cuenta a la resistencia térmica de superficie porque el número de Kapitza en esta configuración es mucho menor a uno (145).

5.1.2.1. Temperatura de tipo corriente directa

La Ec. (5.12) para el término de temperatura de corriente directa T_{dc} es una ecuación de Poisson, equivalente a la ecuación de un potencial electrostático $\phi(\vec{r})$ con densidad de carga $\rho(\vec{r})$ dada por $\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\rho(\vec{r})/\epsilon_0$, de (83) tenemos que la solución es

$$T_{dc}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\kappa} \int \frac{s_1(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (5.14)$$

Notamos que la función de Green de este caso está dada por $G(\vec{r}|\vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$, la solución se ve como la convolución de la función de Green y la fuente s_1 . Para conocer explícitamente la solución debemos especificar cómo es la fuente, además de expandir el denominador en coherencia

con las simetrías y coordenadas del problema. Vamos a regresar a esta solución más adelante.

5.1.2.2. Temperatura de tipo corriente alterna

La Ec. (5.13) es la ya conocida ecuación de Cattaneo con fuentes, le aplicamos la transformada de Fourier en el tiempo, de donde obtenemos

$$\nabla^2 \hat{T}_{ac}(\vec{r}; \omega) - k^2(\omega) \hat{T}_{ac}(\vec{r}; \omega) = -\frac{1}{\kappa} \hat{f}_2(\vec{r}; \omega), \quad (5.15)$$

usamos nuevamente el número de onda térmico $k = \sqrt{i\omega/\alpha - (\omega/v)^2}$, mientras que $\hat{f}_2 = (1 + i\omega\tau) \hat{s}_2$.

La correspondiente ecuación de Green es

$$\nabla^2 \hat{G}(\vec{r}|\vec{r}'; \omega) - k^2 \hat{G}(\vec{r}|\vec{r}'; \omega) = -\frac{1}{\kappa} \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5.16)$$

Nos interesa describir la solución alrededor de la NP, por lo que es apropiado usar coordenadas esféricas para el operador laplaciano. Al usar separación de variables suponiendo que $\hat{G} = \frac{\mathcal{R}(r)}{r} P(\theta) Q(\varphi)$ e insertar en la Ec. (5.16), obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones para $\vec{r} \neq \vec{r}'$ (83):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 F_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dF_l(r)}{dr} - \left[k^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] F_l(r) = 0, \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{P} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -l(l+1), \\ \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} = -m^2, \end{array} \right. \quad (5.17)$$

donde $F(r) = \mathcal{R}(r)/r$, mientras que m y l son constantes de separación. El desarrollo para encontrar la solución se puede consultar en (116), usando superposición tenemos que

$$\hat{G}(\vec{r}|\vec{r}'; \omega) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} F_{lm}(ikr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.18)$$

donde C_{lm} son coeficientes complejos que se calculan a través de las condiciones de frontera del problema; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos; y $F_l(ikr) = A_{lm} h_l^{(1)}(ikr) + B_{lm} h_l^{(2)}(ikr)$, con $h_l^{(1)}$ y $h_l^{(2)}$ las funciones de Hankel esféricas con argumento complejo (116, 144).

El método de la función de Green nos indica que el campo de temperatura $\hat{T}_{ac}(\vec{r}; \omega)$ para una fuente de calor arbitraria en un espacio esférico infinito es

$$\hat{T}_{ac}(\vec{r}; \omega) = \int r'^2 dr' \int \sin \theta' d\theta' \int d\varphi' \hat{f}_2(\vec{r}'; \omega) \hat{G}(\vec{r}|\vec{r}'; \omega). \quad (5.19)$$

El campo de temperatura total queda determinado con la suma $T(\vec{r}, t) = T_{dc}(\vec{r}) + T_{ac}(\vec{r}, t)$, expresiones que se encuentran en las Ecs. (5.14) y (5.19).

El sistema se compone de una fuente esférica inmersa en un medio homogéneo infinito. Como ya dijimos, las coordenadas apropiadas para trabajar son esféricas, (r, θ, φ) , con invariancia ante rotaciones en θ y φ , por lo que se reduce a la dependencia a la coordenada radial r . La función de Green reduce su dependencia a r y desde ahora anticipamos que la fuente también, por lo que reescribimos la Ec. (5.19) como

$$\hat{T}_{ac}(r; \omega) = 4\pi \int r'^2 \hat{f}_2(r'; \omega) \hat{G}(r|r'; \omega) dr'. \quad (5.20)$$

El problema se divide en dos regiones: la primera con $r < R$ que es al interior de la NP, donde ocurre el proceso de absorción de energía lumínica y conversión a energía térmica; la segunda con $r > R$, el exterior de la NP, en donde vamos a determinar la solución a la ecuación de Cattaneo. Las condiciones de frontera se establecen en $r = R$ y $r \rightarrow \infty$, por lo que en cada región hay un problema de Green asociado (116). Aunque sólo nos interesa la solución para $r > R$, las condiciones de frontera nos exigen la información de $r < R$.

- **Para** $0 \leq r \leq R$. La función de Green de esta región está dada por

$$G_{<}(r|r'; \omega) = \frac{e^{-k_1|r-r'|} - e^{-k_1(r+r')} + \gamma_{12}(e^{-k_1(2R-(r+r'))} - e^{-k_1(2R-|r-r'|)})}{8\pi\kappa_1\kappa_1 r r' (1 + \gamma_{12}e^{-2k_1R})}, \quad (5.21)$$

donde definimos el coeficiente de acumulación o de depleción

$$\gamma_{12} = \frac{\hat{\mathcal{K}}_1 k_1 - \hat{\mathcal{K}}_2 k_2}{\hat{\mathcal{K}}_1 k_1 + \hat{\mathcal{K}}_2 k_2} = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 + Y_2}, \quad (5.22)$$

el cual ya habíamos usado como coeficiente de reflexión en el capítulo 4. Recordamos que este término mide cuánta energía térmica es acumulada, retardada y transferida a lo largo de una interface, en lugar de medir la proporción de señal incidente que es reflejada. Entonces

$$\hat{T}_{ac}(r; \omega) = 4\pi \int_0^R r'^2 \hat{f}_2(r'; \omega) G_{<}(r|r'; \omega) dr'. \quad (5.23)$$

- **Para** $r \geq R$. La función de Green de esta región está dada por

$$G_{>}(r|r'; \omega) = \frac{1 + \gamma_{12}}{8\pi\kappa_1\kappa_1 r r' (1 + \gamma_{12}e^{-2k_1R})} \left(e^{-k_1(R-r')} - e^{-k_1(R+r')} \right) e^{-k_2(r-R)}. \quad (5.24)$$

Entonces la solución alrededor de la esfera es

$$\hat{T}_{ac}(r; \omega) = 4\pi \int_0^\infty r'^2 \hat{f}_2(r'; \omega) G_{>}(r|r'; \omega) dr'. \quad (5.25)$$

Debemos especificar qué fuente se usa para calcular el campo de temperatura alrededor de la NP

y sustituir en las expresiones (5.14) y (5.25).

5.1.2.3. Fuente para las ondas térmicas

Cuando se trabaja en escalas nanométricas se pueden hacer algunas concesiones, un ejemplo es que no se necesitan fuentes de alta potencia para iluminar las NPs y alcanzar a calentarlas, esto porque las áreas pequeñas intensifican el efecto de la absorción (109). Efecto que se suma a una elección apropiada de la longitud de onda de la emisión para aprovechar las propiedades plasmónicas de las NPs. En el trabajo de Baffou (2011) (146) usan un láser operando en el modo pulsado y otro en modo continuo modulado, en este trabajo adoptamos la fuente modulada.

Una de las desventajas de usar láseres de pulsos ultracortos en PPTT es que las nanoestructuras o nanoesferas empleadas se derriten rápidamente y se deteriora la conversión de energía lumínica en calor (147). Este comportamiento es útil en técnicas espectrales para análisis de la composición de muestras, por ejemplo la espectroscopía de rompimiento inducido por laser (LIBS), que consiste en vaporizar una muestra sólida por la acción de un láser pulsado altamente concentrado, la señal óptica que resulta de la ablación es analizada (148). Sin embargo en PPTT no se requiere volatilizar la muestra y las altas potencias no son necesarias. Motivo por el cual escogemos el láser operando en modo continuo modulado.

Fuente modulada. Consideramos un láser con irradiancia modulada a la frecuencia ω_0 , $I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{i\omega_0 t})$ (140), entonces la energía suministrada a la NP ($r \leq R$) es

$$s(\vec{r}, t) = \sigma_{abs} \frac{I_0}{2} (1 + e^{i\omega_0 t}). \quad (5.26)$$

Por lo que $s_1 = \sigma_{abs} \frac{I_0}{2}$ y $s_2 = \sigma_{abs} \frac{I_0}{2} e^{i\omega_0 t}$. La fuente de las ondas térmicas resulta ser

$$f(\vec{r}, t) = \sigma_{abs} \frac{I_0}{2} + \sigma_{abs} \frac{I_0}{2} (1 + i\omega_0 \tau) e^{i\omega_0 t} = f_1 + f_2(t), \quad (5.27)$$

para $r \leq R$. Al emplear la transformada de Fourier tenemos que

$$\hat{f}_2(\vec{r}; \omega) = f_0 \delta(\omega - \omega_0). \quad (5.28)$$

con $f_0 = \sigma_{abs} \frac{I_0}{2} (1 + i\omega_0 \tau) 2\pi$.

5.1.3. Calentamiento fototérmico armónico en el tiempo usando nanopartículas de oro en un medio del tipo no-Fourier

Usando como fuente un láser modulado determinamos el término de tipo corriente directa, T_{dc} . La suposición de radios pequeños nos permite aproximar la acción de la fuente al de una fuente

constante en el origen, por lo que la Ec. (5.14) se reduce a

$$T_{dc}(r) = \frac{\sigma_{abs} I_0}{8\pi\kappa} \int \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{\sigma_{abs} I_0}{8\pi\kappa} \frac{1}{|\vec{r}'|} = \frac{\sigma_{abs} I_0}{8\pi\kappa} \frac{1}{r}. \quad (5.29)$$

Por otro lado, para el término de tipo corriente alterna, \hat{T}_{ac} , al sustituir la fuente en la Ec. (5.25) y considerar que fuera del intervalo $[0, R]$ no hay acción de la misma, obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{T}_{ac}(r; \omega) &= 4\pi f_0 \delta(\omega - \omega_0) \frac{(1 + \gamma_{12}) e^{-k_1 R} e^{-k_2(r-R)}}{8\pi\kappa k_1 r (1 + \gamma_{12} e^{-2k_1 R})} \int_0^R r' (e^{k_1 r'} - e^{-k_1 r'}) dr' \\ &= f_0(\omega) \delta(\omega - \omega_0) \Theta_{12}(R, \omega) \frac{e^{-k_2(\omega)(r-R)}}{r}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

con la función $\Theta_{12}(R, \omega)$ que se nutre de la frecuencia de modulación del láser, como vamos a ver adelante, así como de la información de la NP y la dermis, de ahí el subíndice 12. Explícitamente está dada por

$$\Theta_{12}(R, \omega) = \frac{1 + \gamma_{12}(\omega)}{R^3 k_1^3(\omega) [1 + \gamma_{12}(\omega) e^{-2k_1(\omega)R}] [(Rk_1(\omega) - 1) + e^{-2k_1(\omega)R} (Rk_1(\omega) + 1)]}. \quad (5.31)$$

Debido a la presencia de $\delta(\omega - \omega_0)$ es sencillo calcular la transformada de Fourier inversa de \hat{T}_{ac} , con esto obtenemos la solución del campo de temperatura dependiente del tiempo $T_{ac}(r, t)$. Finalmente, de las Ecs. (5.30) y (5.29) obtenemos que la solución completa $T(r, t)$ es

$$T(r, t) = \frac{R}{r} T_{dc} \left(1 + \Theta_{12}(R, \omega_0) e^{-k_2(r-R)} e^{i\omega_0 t} \right). \quad (5.32)$$

Donde recordamos que $k_2 = k_2(\omega_0)$. Además, dado que los metales satisfacen la ley de Fourier al interior de la nanoesfera de oro tenemos que $\hat{\mathcal{K}}_1 = \kappa_1$ y $k_1(\omega_0) = \sqrt{\frac{\omega_0}{2\alpha_1}} (1 + i)$.

Discutamos la solución a la ecuación de Cattaneo (Ec. (5.32)). Regresemos al coeficiente de acumulación γ_{12} , sabemos que es una cantidad en general compleja para el caso de Cattaneo, es útil en el entendimiento de la transferencia de calor de la nanoesfera. Reescribimos su expresión como

$$\gamma_{12} = \frac{b_{12} - \frac{1}{\sqrt{1+i\omega\tau}}}{b_{12} + \frac{1}{\sqrt{1+i\omega\tau}}}, \quad (5.33)$$

con $b_{12} = \frac{\kappa_1}{\sqrt{\alpha_1}} / \frac{\kappa_2}{\sqrt{\alpha_2}}$, se trata del coeficiente de acoplamiento interfacial de la onda térmica (116), cuantifica la disimilitud de las propiedades térmicas que coexisten en la superficie de la nanopartícula.

Cuando $b_{12} < 1$, el medio que rodea a la NP es mejor conductor térmico que la NP, mientras que si $b_{12} > 1$, la partícula es un mejor conductor que el medio exterior, favoreciendo la emisión de ondas térmicas que se propagan en el medio hospedero. En este trabajo $b_{12} > 1$. El caso de Fourier es recuperado para $\omega\tau \ll 1$ y $\gamma_{12} \approx (b_{12} - 1)/(b_{12} + 1) \in [0, 1]$.

El perfil de temperatura de la Ec. (5.32) corresponde a una solución de tipo radiativa (83). Notamos que en la región cercana a la fuente (a la NP) predomina el comportamiento independiente del tiempo $(R/r)T_{dc}$, en donde hemos normalizado la distancia respecto al radio de la nanoesfera. Mientras que lejos de la fuente toma importancia la solución dependiente del tiempo, ésta decae con la distancia respecto a la NP como $e^{-k'_2(r-R)}/r$, el decaimiento exponencial es más rápido que el de r^{-1} . La parte del campo dependiente del tiempo oscila con velocidad de fase $v_p = \omega_0/k'_2$. Por último, el término Θ_{12} depende únicamente de las propiedades térmicas de la fuente y la dermis, por lo que este término extiende la información de la superficie de la nanoesfera a distancias lejanas de la misma. A continuación mostramos un ejemplo numérico de la solución de Cattaneo en la configuración de tipo PPTT.

Ejemplo

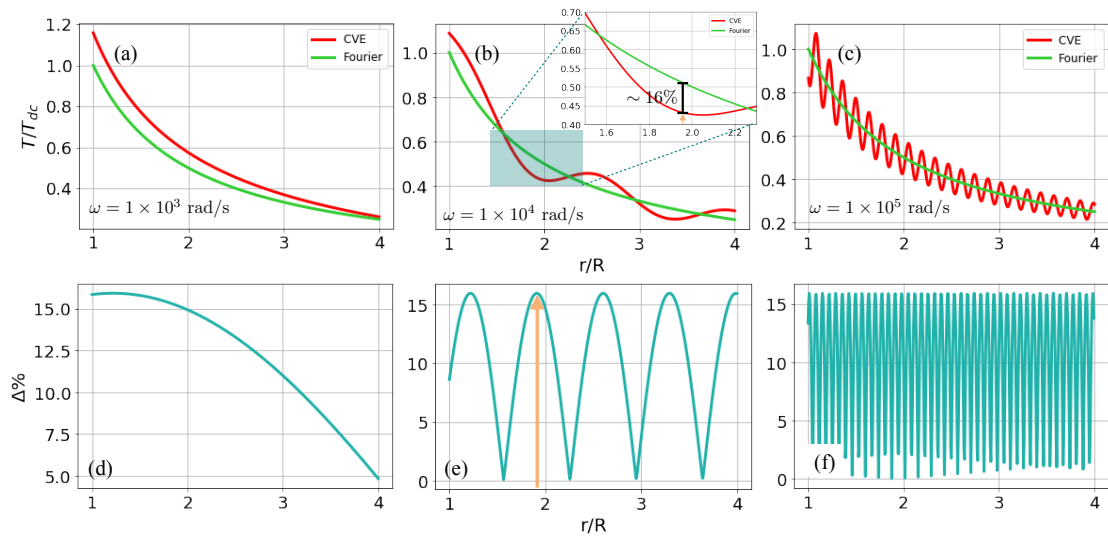


Figura 5.2: La línea roja corresponde a la gráfica de la parte real de la temperatura (Ec. (5.32)) como una función de la distancia desde la superficie de la nanopartícula (r/R) para tres frecuencias de modulación distintas (a) $\omega_0 = 1 \times 10^3$ rad/s, (b) $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s, y (c) $\omega_0 = 1 \times 10^5$ rad/s. La temperatura se evalúa en cada caso en el instante $t = 1/2\omega_0$. La línea verde es la solución cuando $\tau \rightarrow 0$, es decir, que la dermis obedece la ley de Fourier. En los paneles (d), (e) y (f) mostramos la diferencia porcentual entre las curvas de tipo Fourier y no-Fourier, diferencia que alcanza el valor máximo de 16 %.

En la Figura 5.2 mostramos el perfil de temperatura dado por la Ec. (5.32) como una función de la distancia desde la NP y hacia el interior de la dermis medida en radios de la nanoesfera de oro (R/r), escogemos el radio $R = 50$ nm. Normalizamos $T(r, t)$ con la temperatura de tipo corriente directa, T_{dc} .

En los paneles (a), (b) y (c) de la Figura 5.2 graficamos el perfil de temperatura (línea roja) para diferentes valores de la frecuencia que modula la intensidad del láser incidente, $\omega_0 = 1 \times 10^3$, 1×10^4 y 1×10^5 rad/s, respectivamente. Cada curva se evalúa en el tiempo $t = 1/2\omega_0$. En cada una de estas

gráficas la línea verde es el perfil de temperatura para la misma configuración pero suponiendo que la dermis o medio huésped satisfacen la ley de Fourier, solución que seguimos del trabajo de Berto (2014) (149). Observamos que para frecuencias pequeñas (1×10^3 rad/s) hay una dependencia similar en r/R para la solución de tipo Cattaneo y de tipo Fourier en el intervalo de distancias escogido. En la frecuencia $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s el comportamiento de la temperatura se distingue del de tipo Fourier porque presenta oscilaciones cada vez más largas y más definidas, conforme incrementamos la frecuencia de modulación a $\omega_0 = 1 \times 10^5$ rad/s este comportamiento es más notorio.

Definimos la diferencia porcentual entre las curvas de temperatura solución a CV (línea roja) y a la ley de Fourier (línea azul) como $\Delta\% = 100 \times |T_{CV} - T_F|/T_F$, observamos diferencias de hasta 16 % en los paneles (c), (d) y (f) de la Figura 5.2. En el recuadro del panel (b) mostramos una ampliación de la región alrededor del valor $r/R = 1.95$, éste es un caso particular de la diferencia porcentual local máxima que es alcanzada.

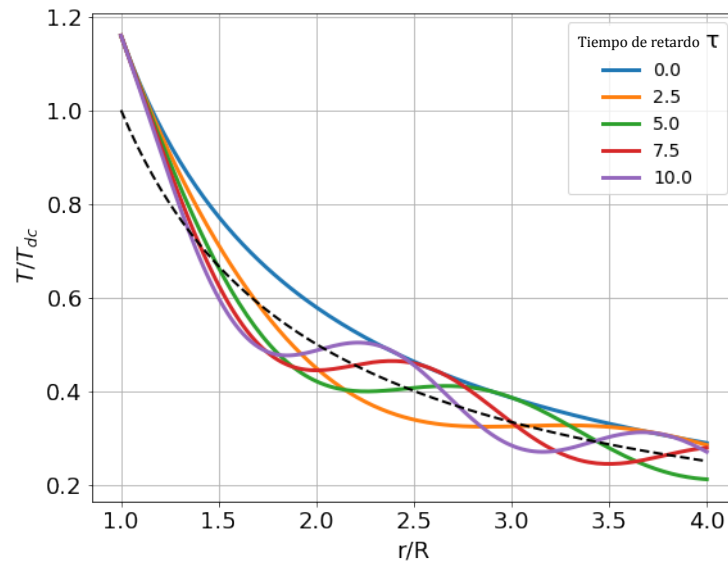


Figura 5.3: Parte real de la temperatura normalizada (Ec. (5.32)) como función de la distancia desde la superficie de la NP para distintos valores del tiempo de retardo $\tau = 0$ s (línea azul), 2.5 s (línea naranja), 5 s (línea verde), 7.5 s (línea roja), y 10 s (línea morada). La temperatura fue calculada suponiendo que la frecuencia de modulación es $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s. La línea segmentada es la temperatura esperada para un medio de tipo Fourier suponiendo que la NP es iluminada con una fuente de intensidad constante.

En la Figura 5.3 mostramos la influencia del tiempo de respuesta τ en el perfil de temperatura del medio que rodea a la NP, graficamos a la temperatura como función de la distancia normalizada r/R para distintos valores de τ . Todas las curvas se calculan suponiendo que la frecuencia de modulación del láser incidente es $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s. Conforme crece el tiempo de respuesta, el comportamiento oscilatorio de la temperatura es más notorio, además, para cada $\tau > 0$ observamos que dependiendo de la posición la temperatura es menor o igual al del caso donde $\tau = 0$ s, tratándose así de la

solución a la ley de Fourier. Con el objetivo de comparar incluimos el caso de Fourier, pero cuando la NP está sometida a la radiación de un láser con intensidad constante (línea segmentada). Una de las consecuencias de usar la fuente modulada en lugar de una fuente constante, aún para la ley de Fourier, se evidencia en que el perfil de temperatura que se genera con una fuente constante es inferior en todas las distancias respecto al calentamiento armónico.

Aun con el mismo tipo de fuente armónica, la solución de Fourier y la de Cattaneo, son distintas. No se induce el comportamiento oscilatorio en la temperatura sólo por usar una fuente de energía armónica, como tampoco ocurre en el caso de los espejos de Bragg al proponer soluciones armónicas, análisis que expusimos a través del número de onda térmico.

Observemos el término de inercia térmica $\vec{q} = -\tau \frac{\partial \vec{q}}{\partial t}$. En el caso de flujo de calor armónico radial se convierte en $\tau \frac{\partial q}{\partial t} = i(\omega_0 \tau)q$, dependiente de la relación entre el tiempo de retardo y la frecuencia de modulación, $\omega_0 \tau$. Es así que para valores pequeños de $\omega_0 \tau$, la inercia térmica es despreciable y el comportamiento es de tipo difusivo, entonces, aun a tiempos de respuesta grandes, si hay bajas frecuencias de modulación el comportamiento se apega a la ley de Fourier, teniendo diferencias de fase pequeñas y por lo tanto retardos despreciables. Conforme crece $\omega_0 \tau$, la inercia térmica es mayor y el sistema adquiere características del tipo no-Fourier, esto como consecuencia del retardo temporal que plantea el modelo de Cattaneo.

En la Figura 5.4 mostramos el desfase entre la fuente periódica y el campo de temperatura para distintos tiempos de retardo a la frecuencia de modulación $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s, resultado directo de la inercia térmica. En los paneles (a), (c) y (e) en la columna izquierda mostramos una gráfica de contorno de la temperatura como una función del tiempo (eje vertical) y la distancia desde la nanopartícula (eje horizontal), la escala de color muestra la magnitud del campo de temperatura normalizado con T_{dc} . Los paneles (b), (d) y (f) en la columna derecha muestran los valores de la temperatura como función del tiempo a las distancias específicas $r/R = 1, 2$ y 3 desde la NP en cada uno de los tiempos de respuesta $\tau = 0, 5$, y 10 s.

Observamos lo siguiente, la señal de temperatura oscila y decae con la distancia en ambos modelos de conducción, Fourier y Cattaneo, sin embargo la oscilación del campo de temperatura se desfasa respecto a la fuente únicamente en el modelo de Cattaneo. En el caso de Fourier ($\tau = 0$ s), para cualquier valor de r/R , el perfil de temperatura está en fase con la fuente armónica, esto porque el sistema completo siente de forma instantánea el suministro de energía proveniente del láser de intensidad modulada. Según lo que discutimos arriba, esta condición se mantiene para sistemas con valores pequeños de $\omega_0 \tau$, en donde la señal de temperatura en un tiempo dado oscila en fase con la fuente y los máximos correspondientes a diferentes valores de r/R coinciden en el tiempo, señalado

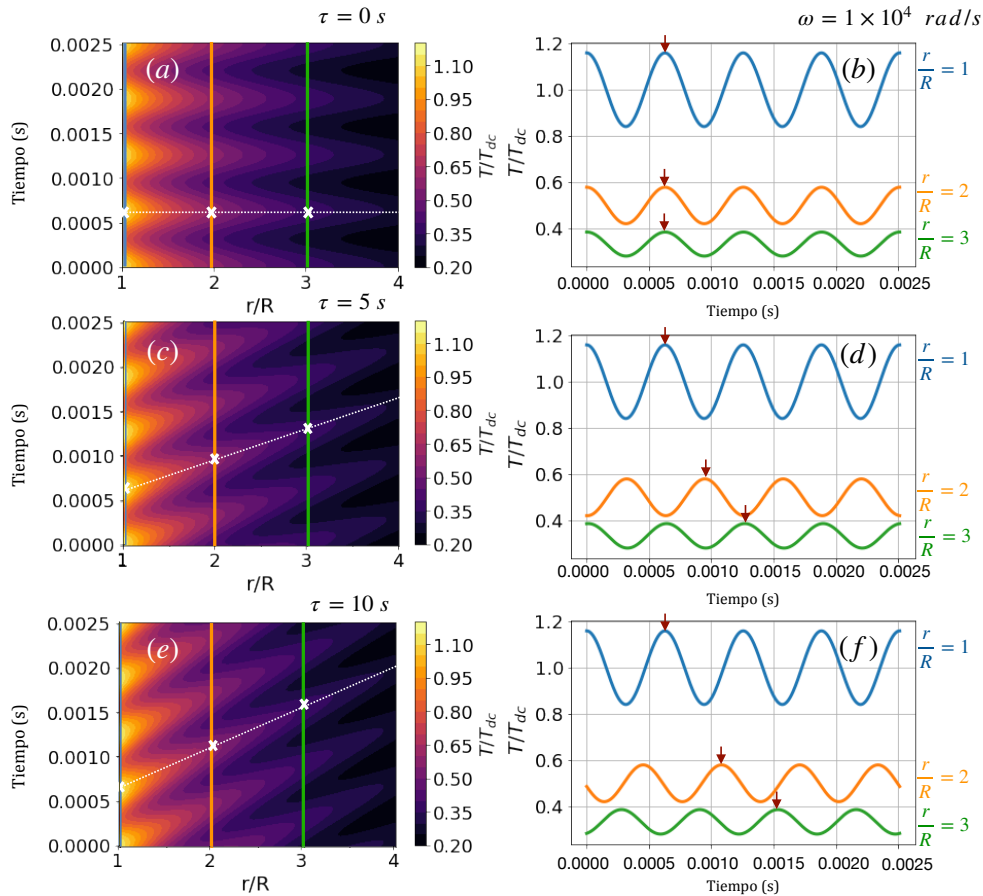


Figura 5.4: Mostramos el perfil de temperatura como función del tiempo y distancia normalizada r/R con frecuencia de modulación $\omega_0 = 1 \times 10^4$ rad/s para distintos valores de τ , con (a) $\tau = 0$ s, (c) $\tau = 5$ s, y (e) $\tau = 10$ s. Las líneas punteadas blancas sirven como apoyo visual para mostrar el cambio de fase conforme crece el tiempo de respuesta. Indicamos con flechas rojas el desfase en el valor máximo de la temperatura como una función de la posición en los paneles (b), (c) y (f), para cada uno de los valores de τ que consideramos.

con flechas rojas en el panel (b). Al crecer el valor de $\omega_0\tau$, los valores de igual temperatura se retrasan conforme nos alejamos de la NP, como indicamos con flechas rojas en los paneles (d) y (f). Esto significa que a un tiempo dado y para diferentes posiciones, el valor máximo de la temperatura se desfasa en acuerdo con la inserción del retraso en la ecuación constitutiva de conducción de calor. Comportamiento que señalamos en los paneles de la columna izquierda con una línea punteada blanca, el desfase entre T/T_{dc} y la fuente se relaciona con la pendiente de esta línea, siendo cero para respuesta instantánea y positiva para cuando la transmisión de energía desde la nanopartícula hacia el medio se retrasa o retiene en el cambio de material.

Mostramos un ejemplo sobre cómo la eficiencia del efecto fototérmico que emplea nanopartículas plasmónicas depende significativamente de las propiedades térmicas del medio que las rodea, como se aprecia en la gráfica de diferencia porcentual de los modelos de conducción. La consideración de tiempos de respuesta no nulos en la descripción de tejidos atribuye al problema de conducción de calor, temperaturas que se comportan como ondas esféricas amortiguadas. Adicionalmente, la diferencia de fase del perfil de temperatura respecto a la fuente de calor difieren del comportamiento difusivo, en donde el sistema de forma instantánea responde a la transmisión de energía térmica.

El ejemplo del 16% de diferencia porcentual máxima entre modelos (Figura 5.2) adquiere relevancia en el proceso de terapia fototérmica plasmónica, se presenta una subestimación de la elevación de la temperatura y generación de daños en tejidos sanos por el exceso de calentamiento que ocurre al emplear como modelo de conducción a la ley de Fourier. Recalamos que estas cifras y conclusiones están completamente sujetas a los materiales particulares que usamos. El simple ejercicio de cambiar la conductividad térmica y el tiempo de respuesta del medio que rodea a la nanopartícula cambiará el resultado. De igual forma, la modificación del radio de la NP y la función dieléctrica va a modificar la sección transversal de absorción σ_{abs} , que finalmente modificará sus propiedades como fuente de las ondas térmicas. Otra forma de modificar la absorción es a través de la variación de la forma de la NP, eso complicaría la resolución de la ecuación de Cattaneo, sin embargo queda como tarea pendiente.

Quedan muchas preguntas abiertas, pero quizá de las más útiles es conseguir la configuración óptima de parámetros ópticos y térmicos para maximizar la transferencia de calor hacia tejidos, para su implementación en la técnica de PPTT.

En resumen, para pequeñas frecuencias de modulación, o bajos valores para $\omega_0\tau$, son imperceptibles las diferencias entre los modelos de conducción de Fourier y Cattaneo. Sin embargo, conforme crece la frecuencia de modulación y dependiendo de la distancia desde la NP hacia el medio que la rodea, crece la discrepancia entre los modelos, con la ley de Fourier sobreestimando el efecto del

calentamiento. Se hace relevante la elección de la frecuencia de modulación según el valor del tiempo de respuesta del material que rodea a la NP. El área de la fototérmica en tejidos tiene potencial en el ámbito teórico y sobre todo, en el área experimental, en particular, el estudio de la propagación de eso que hemos llamado ondas térmicas.

Con este capítulo cerramos nuestra discusión respecto a la aplicación de la ecuación de Cattaneo y nuestra apuesta por el estudio de las llamadas *ondas térmicas*. En el capítulo siguiente rompemos la condición de números de Knudsen pequeños para introducir la discusión sobre la conducción de calor en el marco de la Termodinámica Irreversible Extendida, exposición que consideramos relevante pero que no conseguimos profundizar en este trabajo.

Conducción de calor en el marco de la Termodinámica Irreversible Extendida

En el capítulo 3 sobre la ecuación de Cattaneo-Vernotte, discutimos cómo este modelo introduce efectos de memoria en el problema de conducción de calor a través de la modificación de la ley de Fourier. Este tipo de efectos son relevantes cuando se rompe la condición $\tau_0/t^* \ll 1$, con τ_0 el tiempo de relajación de los fonones y t^* el tiempo característico del sistema, aunque mantenemos las otras dos condiciones del régimen de conducción de calor difusivo, que son números de Knudsen pequeños ($Kn \ll 1$) y temperaturas lejanas del cero absoluto ($T \gg 0$ K).

Al mantener la condición de altas temperaturas, la modificación del número de Knudsen nos permite identificar lo siguiente: i) para $Kn \ll 1$ la escala es macroscópica y el transporte de energía térmica es difusivo, correspondiente a una teoría clásica del calor; ii) para caminos libres medios comparables a la longitud característica del sistema ($Kn \simeq 1$) la escala es mesoscópica y estamos en un régimen no-difusivo, en donde se emplean teorías semiclásicas del calor; iii) finalmente tenemos la escala nanométrica, caracterizada por números de Knudsen grandes ($Kn > 1$), umbral donde el transporte de energía también es no-difusivo pero en el que se requiere de la mecánica cuántica (27).

Previamente consideramos el problema de conducción de calor no-difusivo que se origina al romper la condición de los fenómenos lentos y admitir los efectos de memoria, en lo que sigue consideramos este régimen de conducción, así como el régimen de conducción resultado de la miniaturización de los sistemas con $Kn \simeq 1$, admitiendo los efectos de *no-localidad*.

6.1. Ley de evolución de la entropía

Uno de los puntos de partida en el modelado de un problema físico es el planteamiento de *la ecuación de balance* de una cantidad física b . Las ecuaciones de balance describen la evolución temporal de cantidades físicas extensivas en determinadas regiones del espacio. La evolución de estas cantidades se debe a dos situaciones, la primera es el intercambio de la cantidad física con su alrededor y que se cuantifica a través de los flujos, la segunda situación es la producción de la

cantidad física en el interior del sistema (150). La expresión más general está dada por

$$\int \frac{\partial b}{\partial t} dV = - \int \vec{J}_b \cdot \hat{n} dS + \int \sigma_b dV. \quad (6.1)$$

En el lado izquierdo de la ecuación tenemos la tasa de cambio por unidad de volumen de la cantidad b , integramos sobre el volumen V que acota la región de interés. En el lado derecho tenemos al flujo de la cantidad b a través de la superficie que rodea al sistema, \vec{J}_b , el signo negativo responde al hecho de que este término actúa en detrimento de b ; a continuación observamos que la tasa de producción de b , dada por σ_b , tiene el efecto de incrementar a b . Usando el teorema de Gauss (144), la Ec. (6.1) convierte en

$$\int \left(\frac{\partial b}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_b - \sigma_b \right) dV = 0. \quad (6.2)$$

Si el término de fuente es nulo, el integrando es positivo, y obtenemos una expresión local de la ecuación de balance válida para cualquier volumen dada por

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_b = 0. \quad (6.3)$$

La ecuación de balance local no es válida en general, funciona porque $\sigma_b = 0$ (45).

A pesar de esta restricción, en el contexto de la termodinámica se emplea la ecuación de balance local para describir la evolución en el tiempo de la densidad de entropía s , con o sin término de fuente, hecho conocido como la hipótesis de equilibrio local de la entropía (151). La segunda ley de la termodinámica es el principio físico que nos concede este resultado. Hay distintas formulaciones de la segunda ley de la termodinámica (26, 152), en este trabajo adoptamos el enunciado siguiente: *cualquier proceso espontáneo en un sistema aislado siempre resulta en un incremento de la entropía del sistema en cuestión* (63, 153). Es así que la tasa de producción de entropía σ_s , entendida como la entropía producida por unidad de volumen y unidad de tiempo al interior del sistema, satisface la condición dada por

$$\int \sigma_s dV \geq 0, \quad (6.4)$$

como esto es válido para cualquier volumen V , se garantiza que $\sigma_s \geq 0$.

La ecuación de balance para la densidad de entropía (Ec. (6.2)) se transforma a partir de este principio termodinámico, de donde resulta que

$$\int \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s \right) dV = \int \sigma_s dV \geq 0, \quad (6.5)$$

en donde \vec{J}_s se refiere al flujo de entropía, cantidad entendida como la entropía por unidad de área y tiempo que atraviesa la superficie que envuelve a V . Esto nos permite plantear la desigualdad de balance local para la entropía, escrita como

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \sigma_s \geq 0. \quad (6.6)$$

Expresión válida para procesos irreversibles en general, alcanzando la igualdad para procesos reversibles.

La Ec. (6.6) nos permite establecer diferentes modelos de conducción. El cálculo de σ_s , una vez establecidas las variables intensivas de los sistemas, nos permite encontrar las ecuaciones constitutivas que identificamos como modelos de conducción de calor. A continuación exponemos parcialmente el trabajo de Lebon (2008) (151) respecto a la Termodinámica Irreversible Extendida.

6.1.1. Termodinámica Irreversible Extendida

La tasa de producción de entropía se construye a través del producto escalar de las variables intensivas (variables independientes del tamaño del sistema) y sus fuerzas termodinámicas conjugadas, que se refieren a los gradientes de dichas variables intensivas, usualmente objetos tensoriales que denotamos con una tilde, \tilde{X} . Entonces σ_s se escribe como

$$\sigma_s = \sum_{\ell} \vec{J}_{\ell} \cdot \tilde{X}_{\ell}, \quad (6.7)$$

en donde ℓ indexa a las variables intensivas del sistema.

Para procesos reversibles vimos que $\sigma_s = 0$, esto implica que tanto los flujos como sus fuerzas termodinámicas conjugadas son nulas. Los procesos reversibles son el objeto de estudio de la termodinámica de equilibrio. Es la termodinámica de los procesos que ocurren lo suficientemente lento tal que las variables internas de los sistemas no dependen del tiempo (152). Es así que el equilibrio termodinámico se construye como una secuencia de estados de equilibrio (151) y la entropía del sistema es una constante.

Ahora bien, los casos con $\sigma_s > 0$ corresponden a procesos irreversibles, en esos casos los flujos termodinámicos, que son las variables intensivas, se aproximan como funciones lineales de las fuerzas termodinámicas (58, 151). Aproximación que garantiza la no-negatividad de la tasa de producción de entropía. Esto nos arroja el primer acercamiento a las ecuaciones constitutivas que definen a los modelos de conducción, encontramos que

$$\vec{J}_{\ell} = \sum_m L_{m\ell} \tilde{X}_{m\ell}, \quad (6.8)$$

con $L_{m\ell}$ la componente ℓm del tensor de coeficientes fenomenológicos que denotamos con \tilde{L} , éste aporta la información de las propiedades particulares de los materiales bajo estudio. Se asienta así la Ec. (6.8) como una buena relación constitutiva. Sustituimos en la Ec. (6.7) de σ_s , de donde

$$\sigma_s = \sum_{\ell m} L_{\ell m} \tilde{X}_\ell \tilde{X}_m \geq 0, \quad (6.9)$$

la necesidad de no-negatividad de esta expresión restringe los valores de los coeficientes fenomenológicos, que sumada a las relaciones de reciprocidad de Onsager-Casimir¹, resultan en dos condiciones: $L_{mm} \geq 0$ y la propiedad de simetría $L_{m\ell} = L_{\ell m}$ (151). A estas condiciones atribuimos el hecho de que la conductividad térmica sea una cantidad definida positiva, como vimos en el capítulo 1.

Algunos de los objetos de estudio de la termodinámica irreversible clásica CIT² son las ecuaciones de transporte. Por ejemplo, la ley de Fourier para transporte de calor, la ley de Fick para el transporte de masa y la ley de Ohm para el transporte de carga eléctrica. Las tres ecuaciones son relaciones lineales de respuesta instantánea. A diferencia de la termodinámica de procesos reversibles en donde las variables de estado pueden cambiar en el espacio, en el caso irreversible se admite que las cantidades físicas o variables de estado también cambien en el tiempo. Esto implica que procesos disipativos como los que mencionamos puedan ser estudiados.

En la termodinámica de equilibrio trabajamos con potenciales termodinámicos, se trata de funciones escalares que representan el estado termodinámico del sistema y dependen del conjunto de variables de estado del sistema. En los procesos reversibles hemos dicho que estas variables no dependen del tiempo. En el caso irreversible admitimos esta dependencia. Tomemos esta suposición para construir la ley de Fourier.

En la representación de la entropía, es decir, tomando a s como potencial termodinámico, la densidad de entropía depende de la densidad de energía interna u , al trabajar con densidades excluimos la dependencia en el volumen (V) y el número de partículas (N_i). A la energía interna se le identifica como *variable lenta*, porque su cambio en el tiempo es lento respecto a la capacidad de medición, corresponde a las variables conservadas del sistema. Bajo esta consideración tenemos que el cambio temporal de la densidad de entropía es

$$\frac{\partial s(u)}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (6.10)$$

El término $(\partial s/\partial u) = T^{-1}$ es una ecuación de estado, define a la temperatura absoluta. Por otro

¹Relaciones que deben satisfacer los coeficientes fenomenológicos debido a la invarianza ante inversiones temporales ($t \rightarrow -t$) de las ecuaciones de movimiento a nivel microscópico, conocida como reversibilidad microscópica, así como del teorema de Fluctuación-Disipación (26, 151)

²CIT por las siglas de Classical Irreversible Thermodynamics.

lado, la ecuación de conservación de la energía interna es $(\partial u/\partial t) = -\nabla \cdot \vec{q}$, por lo que $\dot{s} = -T^{-1}\nabla \cdot \vec{q}$. Hasta ahora la tasa de producción de entropía es $\sigma_s = -T^{-1}\nabla \cdot \vec{q} + \nabla \cdot \vec{J}_s \geq 0$. Reescribimos el primer término considerando que

$$\nabla \cdot (T^{-1}\vec{q}) = \vec{q} \cdot \nabla(T^{-1}) + T^{-1}\nabla \cdot \vec{q}, \quad (6.11)$$

entonces

$$\sigma_s = \vec{q} \cdot \nabla(T^{-1}) + \nabla \cdot (\vec{J}_s - T^{-1}\vec{q}) \geq 0. \quad (6.12)$$

La tasa de producción de entropía tiene lugar al interior del sistema, mientras que el flujo de entropía es un intercambio entre el interior del sistema y el exterior, por lo que σ_s no puede quedar definido en términos de \vec{J}_s . Con esto se encuentra que el segundo término debe ser cero, es decir,

$$\vec{J}_s = T^{-1}\vec{q}. \quad (6.13)$$

Usando la no-negatividad de σ_s llegamos a que

$$\sigma_s = \vec{q} \cdot \nabla T^{-1} \geq 0. \quad (6.14)$$

Anteriormente mencionamos que $\sigma_s = \sum_{\ell m} L_{\ell m} \tilde{X}_\ell \tilde{X}_m \geq 0$. Las fuerzas termodinámicas son los gradientes de las variables intensivas del problema, la variable intensiva en este caso es T^{-1} definida a través de la ecuación de estado, por lo que la fuerza termodinámica conjugada es un vector dado por $\tilde{X} = \nabla T^{-1}$. Usando la expresión cuadrática para la tasa de producción de entropía tenemos que

$$\sigma_s = \tilde{L}(\nabla T^{-1}) \cdot (\nabla T^{-1}) = \vec{q} \cdot (\nabla T^{-1}), \quad (6.15)$$

identificamos términos y observamos que

$$\vec{q} = \tilde{L}\nabla T^{-1} = -\left(\tilde{L}/T^2\right)\nabla T = -\tilde{\kappa}\nabla T. \quad (6.16)$$

Hemos llegado a la ecuación constitutiva conocida como ley de Fourier, construcción que logramos bajo la constricción de la segunda ley de la termodinámica y la suposición de que la densidad de entropía depende únicamente de la energía interna. Esto nos lleva a una ecuación de transporte de calor que establece una respuesta instantánea entre la variable intensiva y su fuerza termodinámica conjugada, como discutimos en capítulos anteriores.

Para introducir los efectos de memoria en el transporte de calor se introdujo un tiempo de retardo en la ley de Fourier, lo que nos llevó a la ecuación constitutiva de Cattaneo-Vernotte. Una forma

alternativa de llegar a esta ecuación es con la termodinámica irreversible extendida EIT¹, que como su nombre lo dice, es una extensión del método seguido en la CIT y que modifica la dependencia de los potenciales termodinámicos incorporando *variables rápidas*, es decir, aquellas variables cuyo cambio en el tiempo es muy rápido por lo que desaparecen en tiempos cortos.

La principal característica de la EIT es la suposición de que una descripción apropiada del estado termodinámico del sistema debe contemplar la dependencia en variables lentas o conservadas y de variables rápidas o no-conservadas. Describimos la dinámica de las variables lentas con sus respectivas ecuaciones de conservación, como ocurrió con la ecuación de conservación de la energía interna. Sin embargo, las variables rápidas precisamente se definen por no tener asociadas este tipo de ecuaciones (154), la descripción de su dinámica es la otra característica del método propuesto por la EIT.

La termodinámica irreversible extendida generaliza a la función entropía, sea ζ esa función, la cual debe ser continua, diferenciable y monótonamente creciente (155). Esta función depende de las variables lentas, en este caso la densidad de energía interna, u , así como de las variables rápidas, momentáneamente las denotamos con el conjunto \mathcal{F} . Entonces, $\zeta = \zeta(u, \mathcal{F})$. En adición, se exige que esta función satisfaga la ley de evolución de la entropía, por lo que se espera que su tasa de producción de entropía sea no-negativa, $\sigma_\zeta \geq 0$. Encontramos que

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial u} \right)_{\mathcal{F}} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mathcal{F}} \right)_u \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t}. \quad (6.17)$$

Abusamos de la notación al escribir la derivada parcial respecto a \mathcal{F} , entiéndase esto como la suma de las derivadas parciales respecto a cada variable rápida. Los subíndices, \mathcal{F} y u , indican que dejamos constantes esas variables en la derivación, notación usual de termodinámica.

Las derivadas $(\partial \zeta / \partial u)_{\mathcal{F}}$ y $(\partial \zeta / \partial \mathcal{F})_u$ son las funciones de estado del sistema, en el primer caso retomamos la ecuación de estado de los procesos de equilibrio, de donde obtenemos que

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial u} \right)_{\mathcal{F}} = T^{-1}. \quad (6.18)$$

Continuamos con la extensión de este resultado para las ecuaciones de estado asociadas a las variables rápidas, por lo que se propone que

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mathcal{F}} \right)_u = T^{-1} \alpha_{\mathcal{F}}, \quad (6.19)$$

con $\alpha_{\mathcal{F}}$ función de su respectiva variable rápida y de u ; su carácter escalar, vectorial o tensorial, se especifica en cada problema (154). La determinación de estas funciones, bajo la restricción de una tasa de producción de entropía no-negativa, es lo que nos lleva a las ecuaciones de constitutivas que

¹EIT por la siglas de Extended Irreversible Thermodynamics.

denominamos modelos de conducción de calor. A continuación ejemplificamos el procedimiento para la ecuación de Cattaneo.

Conforme a lo que discutimos en el capítulo 1 sobre transporte de calor de tipo difusivo, una de las condiciones de validez del modelo de conducción difusivo es que la razón del tiempo de relajación de los portadores de calor y el tiempo característico del sistema sea muy pequeña ($\tau_0/t^* \ll 1$), la necesidad de incorporar variables rápidas implica que rompimos esta condición en los tiempos.

Ecuación de Cattaneo-Vernotte

Vamos a construir desde este método la ecuación de Cattaneo. Elevemos el flujo de calor \vec{q} a variable independiente del sistema, siendo esta la primer variable rápida que incorporamos al proceso de conducción de calor. La nueva densidad de entropía ζ depende de la energía interna y el flujo de calor, $\zeta = \zeta(u, \vec{q})$. Tenemos que

$$\dot{\zeta} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial u} \right)_{\vec{q}} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \vec{q}} \right)_u \cdot \frac{\partial \vec{q}}{\partial t}. \quad (6.20)$$

Aparece la ecuación de estado $(\partial \zeta / \partial u)_{\vec{q}} = T^{-1}$ y podemos usar la ecuación de conservación de la energía interna sin fuentes, $\dot{u} = -\nabla \cdot \vec{q}$. De acuerdo a la exposición de arriba, la otra ecuación de estado se propone como $(\partial \zeta / \partial \vec{q})_u = T^{-1} \vec{\alpha}_{\vec{q}}$. Entonces

$$\dot{\zeta} = -\nabla \cdot (T^{-1} \vec{q}) + \vec{q} \cdot \nabla T^{-1} + T^{-1} \vec{\alpha}_{\vec{q}} \cdot \dot{\vec{q}} = -\nabla \cdot \vec{J}_{\zeta} + \sigma_{\zeta}. \quad (6.21)$$

Al identificar términos notamos que $\vec{J}_{\zeta} = T^{-1} \vec{q}$, mientras que la tasa de producción de entropía es $\sigma_{\zeta} = \vec{q} \cdot \nabla T^{-1} + (T^{-1} \vec{\alpha}_{\vec{q}}) \cdot \dot{\vec{q}}$. La ecuación de estado de la variable rápida se propone como una aproximación a primer orden de la misma, es decir, $\vec{\alpha}_{\vec{q}} = -a_u \vec{q}$, con a_u un parámetro que puede depender únicamente de u , el signo negativo se introduce artificialmente para facilitar la manipulación matemática. Entonces

$$\sigma_{\zeta} = \vec{q} \cdot \left(\nabla T^{-1} - T^{-1} a_u \dot{\vec{q}} \right) \geq 0. \quad (6.22)$$

Notamos que para este caso la fuerza termodinámica es \vec{q} y la estructura cuadrática de la tasa de producción de entropía se consigue con $\sigma_{\zeta} = L_{cv} \vec{q} \cdot \vec{q} \geq 0$, es decir,

$$L_{cv} \vec{q} = \nabla T^{-1} - a_u T^{-1} \dot{\vec{q}}, \quad (6.23)$$

al reordenar la ecuación obtenemos que

$$\vec{q} + \mu \dot{\vec{q}} = -\kappa \nabla T, \quad (6.24)$$

con $\mu = a_u/(TL_{cv})$ y $\kappa = T^{-2}L_{cv}^{-1}$. La Ec. (6.24) es equivalente a la ecuación de Cattaneo-Vernotte, son la misma ecuación si logramos mostrar que $\mu = \tau$.

La ventaja fundamental de usar la EIT para formular la ecuación de Cattaneo es que usamos una *buena* función como densidad de entropía. Mencionamos que la entropía debe ser continua, diferenciable y monótonamente creciente, la última característica es una consecuencia de la segunda ley de la termodinámica. Si se calcula la entropía de CIT asociada al modelo de Cattaneo, $s(u)$, se obtiene una función que puede decrecer en el tiempo, lo cual es físicamente inadmisibles (156, 157, 158). Sin embargo, con la generalización de la entropía que se hace en EIT al proponer $\varsigma(u, \vec{q})$, se encuentra una densidad de entropía que es monótonamente creciente en el tiempo (151, 154, 155). Esta construcción remueve uno de los aspectos más problemáticos del modelo de Cattaneo, que se refiere a la violación de la segunda ley de la termodinámica. Insistimos en que eso no la coloca como el modelo de conducción correcto, ese juicio le corresponde la evidencia experimental, pero al menos teóricamente sigue estando bien planteada.

Ecuación de Guyer-Krumhansl

Finalmente consideramos el caso en que el número de Knudsen es comparable o mayor a la unidad, $Kn \simeq 1$, el transporte de calor está en uno de los regímenes no-difusivos. Usando el método que plantea la EIT se incorpora una nueva variable rápida $\tilde{Q} = \nabla \vec{q}$, que es el flujo del flujo de calor (159). Con esto la nueva entropía generalizada es $\varsigma = \varsigma(u, \vec{q}, \tilde{Q})$. Procedemos a calcular su derivada en el tiempo

$$\frac{\partial \varsigma}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial u} \right)_{(\vec{q}, \tilde{Q})} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial \vec{q}} \right)_{(u, \tilde{Q})} \cdot \frac{\partial \vec{q}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial \tilde{Q}} \right)_{(u, \vec{q})} : \frac{\partial \tilde{Q}}{\partial t}. \quad (6.25)$$

Los dos puntos : denotan el producto escalar de tensores. Notamos que los términos que involucran las tasas de cambio del flujo de calor se pueden interpretar como la contribución al cambio en la entropía del proceso de relajación de la perturbación térmica del sistema, es decir, son los términos de inercia térmica. Sabemos que el primer término se hereda del modelo de conducción instantáneo.

En analogía al caso anterior, la nueva ecuación de estado se propone como

$$\left(\frac{\partial \varsigma}{\partial \tilde{Q}} \right)_{(u, \vec{q})} = -T^{-1} \tilde{b}, \quad (6.26)$$

con \tilde{b} un objeto tensorial que puede depender de las tres variables (160). Con esta información podemos agrupar al término de tasa de producción de entropía dado por

$$\sigma_\varsigma = \vec{q} \cdot \left(\nabla T^{-1} - a_u T^{-1} \dot{\vec{q}} \right) + T^{-1} \tilde{b} : \dot{\tilde{Q}}, \quad (6.27)$$

nuevamente colocamos un signo negativo artificial para facilitar la manipulación matemática poste-

riormente.

Se garantiza la no-negatividad de la tasa de producción de entropía si tiene la forma cuadrática $\sigma_\zeta = \mu \vec{q} \cdot \vec{q}$. Para lo cual debemos especificar el valor del último término en la Ec. (6.27). Recordamos que $\tilde{Q} = \nabla \vec{q}$, en una aproximación a primer orden de su derivada temporal proponemos que $\dot{\tilde{Q}} = \nu_1 \nabla(\nabla \cdot \vec{q}) + \nu_2 \nabla \cdot \nabla \vec{q}$. Finalmente, para completar la ecuación de estado del flujo de flujo de calor proponemos que $\vec{b} = b \vec{q}$ y se garantiza la estructura cuadrática de σ_ζ . Reuniendo toda la información encontramos que

$$\nabla T^{-1} - a_u T^{-1} \dot{\vec{q}} + T^{-1} b (\nu_1 \nabla(\nabla \cdot \vec{q}) + \nu_2 \nabla \cdot \nabla \vec{q}) = \nu_3 \vec{q}. \quad (6.28)$$

Al reacomodar esta ecuación y renombrar los parámetros como $\kappa = T^{-2} a_u$, $\tau = a \nu_3^{-1}$, $\lambda_1 = \nu_1 \nu_3^{-1} T^{-1}$ y $\lambda_2 = \nu_2 \nu_3^{-1} T^{-1}$, llegamos a

$$\vec{q} + \mu \dot{\vec{q}} = -\kappa \nabla T + \lambda_1 \nabla(\nabla \cdot \vec{q}) + \lambda_2 \nabla \cdot \nabla \vec{q}. \quad (6.29)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación de Guyer-Krumhansl, obtenida a través de la linealización de la ecuación de transporte de Boltzmann para fonones bajo la suposición de sistemas con números de Knudsen comparables a uno (161). Los parámetros de la ecuación de Guyer corresponden a $\mu = \tau$, $\lambda_1 = 2\ell_{th}^2$ y $\lambda_2 = \ell_{th}^2$, con ℓ_{th} el camino libre medio de los portadores de calor.

Observamos que la ecuación de Guyer contiene al modelo de Cattaneo, que a su vez contiene a la ley de Fourier. Es decir, almacena la información de un modelo de respuesta causal que se manifiesta en el término $\dot{\vec{q}}$. Pero no sólo eso, contiene información sobre la inhomogeneidad espacial. Notemos que si el camino libre medio de los portadores de calor es muy pequeño, las variaciones espaciales del flujo de calor son poco relevantes y recuperamos la ecuación de Cattaneo. Interpretamos los nuevos términos como la existencia de un radio de influencia de lo que ocurre en cualquier punto arbitrario, dado por ℓ_{th} . En otras palabras, las variaciones en un radio de longitud ℓ_{th} alrededor de cada punto tienen influencia en el valor del flujo de calor del punto en cuestión, esto es lo que denominamos como comportamiento *no-local* en el proceso de conducción de calor.

Debido al parentesco entre la ecuación de Guyer y las ecuaciones de Navier-Stokes (162), suele referirse a la ecuación de Guyer como ecuación de calor hidrodinámica o del régimen hidrodinámico, en donde el flujo de calor toma el rol de la velocidad, la temperatura el de la presión hidrostática y ℓ_{th}^2/κ actúa como viscosidad térmica en lugar de la viscosidad dinámica (45). Sin embargo, en el caso térmico no aparece el término de convección y en su lugar hay un término lineal del flujo de

calor. Para el caso estacionario en que $\dot{q} = 0$ y $\dot{u} = 0$, tenemos que

$$\nabla^2 \vec{q} = \frac{\kappa}{\ell_{th}^2} \nabla T, \quad (6.30)$$

expresión idéntica a la ecuación dinámica de un fluido incompresible, la cual describe flujo laminar. En el caso térmico se interpreta como el proceso en el que los fonones o portadores de calor viajan sin chocar entre ellos (27).

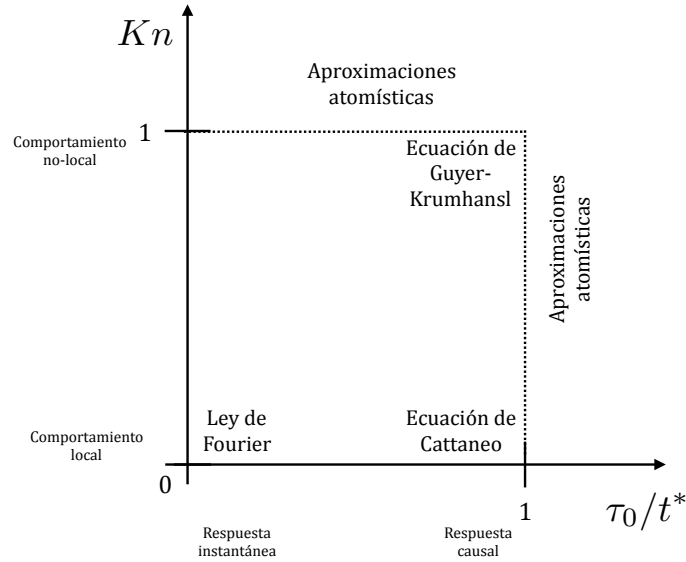


Figura 6.1: Resumen de modelos de conducción dependiente del tamaño del número de Knudsen (eje vertical) y la razón del tiempo de relajación de los fonones y el tiempo característico del sistema (eje horizontal).

En la Figura 6.1 mostramos un esquema que resume los modelos de conducción que hemos expuesto bajo la suposición de temperaturas lejanas del cero absoluto. El eje vertical corresponde al tamaño del número de Knudsen y el eje horizontal a la razón del tiempo de relajación de los fonones y el tiempo característico del sistema, τ_0/t^* . Observamos que para $Kn \ll 1$ y $\tau_0/t^* \ll 1$ el modelo de conducción es difusivo, descrito con la ley de Fourier, corresponde a un modelo local e instantáneo del fenómeno. Para la condición de $Kn \ll 1$ y $\tau_0/t^* \simeq 1$ la descripción es local en el espacio y causal en el tiempo, en donde trabajamos con la ecuación de Cattaneo. Al también modificar el número de Knudsen, $Kn \simeq 1$ y $\tau_0/t^* \simeq 1$, el régimen de transporte es no local y causal, en donde se emplea la ecuación de Guyer-Krumhansl. El régimen de conducción a lo largo del recuadro punteado corresponde a la teoría mesoscópica del calor, el tránsito entre la teoría clásica y la cuántica. Nuestro esquema es burdo, en medio de cada variación de escala temporal y espacial hay muchos modelos, para una exposición más detallada de este tema recomendamos revisar (27, 32, 37).

Con la ecuación de Guyer terminamos el repertorio de condiciones del proceso de conducción

de calor que nos planteamos en el inicio de este trabajo. Revisiones y propuestas para modelos de transporte de calor con números de Knudsen muy grandes, escalas temporales ultra-rápidas y temperaturas cercanas al cero absoluto, definitivamente rebasan los alcances de este trabajo.

No podremos abordar problemas vinculados a la ecuación de Guyer, nos propusimos exponer una de sus construcciones porque consideramos necesario dejar al menos el punto de partida de trabajos futuros. Hay mucho qué hacer con esta ecuación, por ejemplo, la reproducción de los problemas que avanzamos en este trabajo: la teoría de medio efectivo de los sistemas mesoscópicos, la construcción de metamateriales térmicos en mesoescala y por supuesto, la descripción de la técnica de PPTT con esta ecuación.

En este trabajo estudiamos el problema de conducción de calor en sólidos cuyos portadores de calor mayoritarios son fonones. A partir del estudio de la ecuación de transporte de Boltzmann hicimos una deducción de la ley de Fourier, modelo de tipo difusivo para la conducción de calor. Esta aproximación nos permitió acceder a la definición de número de Knudsen, el cual empleamos como criterio de validez de los distintos regímenes de transporte de calor. Establecimos como criterios de validez del modelo difusivo las siguientes condiciones: en el espacio números de Knudsen pequeños ($Kn \ll 1$), en el tiempo fenómenos lentos ($\tau_0/t^* \ll 1$) y temperaturas lejanas del cero absoluto ($T \gg 0$ K). De romper alguna de estas condiciones el modelo difusivo deja de ser el más apropiado para describir el proceso de conducción de calor.

En este trabajo:

- Propusimos dos métodos de homogeneización para obtener la conductividad térmica efectiva κ_e de sistemas compuestos bifásicos, planteamos el problema en el régimen difusivo estacionario. Para el primer método supusimos que el sistema compuesto tiene una matriz homogénea e inclusiones altamente simétricas, tales que las coordenadas que describen al problema admiten la separabilidad de la ecuación de Laplace. Usando las hipótesis de campo medio construimos un método autoconsistente de homogeneización del sistema, de lo que resultó una fórmula para κ_e que depende de la fracción de llenado y la forma de los componentes del sistema. El resultado obtenido es equivalente a la fórmula de Maxwell-Garnett para inclusiones esféricas y elipsoidales; en nuestro caso la extendimos a cilindros y cilindros de sección transversal elíptica. Para el segundo método supusimos que las inclusiones son toroides inmersos en una matriz homogénea. Determinamos la conductividad efectiva de este sistema compuesto. Dado que las coordenadas toroidales no admiten la separación de variables de la ecuación de Laplace, usamos el método conocido como R-separación. A través de la modificación de las condiciones de frontera del problema, pudimos establecer una fórmula analítica para la fracción de llenado superficial y el factor de forma del problema, con eso construimos una fórmula equivalente a la fórmula de Maxwell-Garnett para inclusiones toroidales.

-
- Expusimos el modelo de conducción de calor dado por la ecuación de Cattaneo-Vernotte para sistemas en los que $\tau_0/t^* \simeq 1$. A través de la teoría de respuesta lineal planteamos el problema de conducción de calor como un fenómeno causal. Esto nos permitió definir a la susceptibilidad térmica generalizada, $\hat{\mathcal{K}}(\omega)$. Construimos las relaciones de Kramers-Krönig (KK) para las partes real e imaginaria de $\hat{\mathcal{K}}(\omega)$, condición necesaria y suficiente para que una función de respuesta sea causal. Mostramos que $\hat{\mathcal{K}}$ para la ecuación de Cattaneo satisface estas relaciones, también las cumplen la susceptibilidad asociada al modelo de doble retardo, no así la ley de Fourier. A partir de la definición general de onda planteamos el concepto de onda térmica, las propusimos como las soluciones de la ecuación de Cattaneo-Vernotte. Discutimos su carácter ondulatorio y expusimos una revisión bibliográfica de los datos experimentales que resultan de esta suposición.
 - Empleando la ecuación de Cattaneo como modelo de conducción propusimos la configuración de espejo de Bragg térmico. Observamos que para la misma configuración pero descrita con la ley de Fourier, no se recupera el comportamiento oscilatorio de las reflectancias que se espera de este tipo de sistemas. Para la descripción matemática de los espejos de Bragg definimos los conceptos de reflectividad y reflectancia térmicas, esto nos permitió usar el formalismo de matriz de transferencia para trabajar en una configuración multicapa finita. Al extender el problema a un sistema semi-infinito usamos el teorema de Floquet, con el cual describimos la estructura de bandas térmicas del problema.
 - Analizamos el calentamiento fototérmico de nanopartículas esféricas plasmónicas inmersas en un medio cuyo tiempo de respuesta térmico es distinto de cero. Usamos la ecuación de Cattaneo-Vernotte como modelo de conducción para describir el perfil de temperatura de este medio. Ejemplificamos el método construido con un caso numérico que asemeja a la configuración usual de la Terapia Fototérmica Plasmónica para nanoesferas de oro embebidas en dermis, usamos una fuente de luz modulada a la frecuencia ω_0 .
 - Expusimos el método que propone la Termodinámica Irreversible Extendida para determinar la tasa de producción de entropía y a partir de ésta encontrar las ecuaciones constitutivas del fenómeno de conducción de calor. Mostramos que al suponer que la entropía depende únicamente de la energía interna la ecuación constitutiva es la ley de Fourier. Al generalizar la función de entropía incorporando la dependencia en variables no conservadas, que son el flujo de calor y el flujo de flujo de calor, construimos las ecuaciones de Cattaneo-Vernotte y Guyer-Krumhansl, respectivamente. Discutimos cómo esta aproximación resuelve el problema

de tener una función de entropía que no crece monótonamente con el tiempo para el modelo de Cattaneo. Por otro lado, discutimos cómo la ecuación de Guyer incorpora los efectos de memoria del modelo de Cattaneo, pero también los efectos de no-localidad asociados a la miniaturización de los sistemas y que se reflejan en el incremento del número de Knudsen.

Aunque cada capítulo atacó problemas distintos, en conjunto pretenden formar parte de una discusión general sobre el problema de conducción de calor en sólidos. Con el riesgo de que este trabajo retrate una discusión arcaica, consideramos pertinente cuestionar el uso generalizado de la ley de Fourier. Hay algunos problemas teóricos insoslayables en la ley de Fourier. El primero es que no existe una deducción de la misma que provenga de un principio variacional (14), es la evidencia experimental quien la sustenta como modelo, aunque no en cualquier circunstancia, según expusimos en este trabajo. El segundo problema es el incumplimiento del principio físico de causalidad, punto de partida para la propuesta de Cattaneo, Vernotte y Maxwell (4). Una vez que expusimos el modelo de Cattaneo, a través de la incorporación de un tiempo de respuesta térmico en el modelo difusivo, nos avocamos a exponer las consecuencias de su uso, las condiciones mínimas físicas que lo hacen un modelo admisible y a exponer las discusiones que se han usado para desechar ese modelo.

Comenzamos el trabajo con la propuesta de un método de homogeneización que parte de la ley de Fourier en el caso estacionario. Es decir, usamos el modelo más sencillo en su versión más simple, sin embargo, bajo las condiciones correctas ($Kn \ll 1$, $\tau_0/t^* \ll 1$ y $T \gg 0$ K) pudimos aproximar la solución a un problema no trivial, que es la determinación de las propiedades térmicas efectivas de un sistema compuesto. Mostramos con ello la robustez de la ley de Fourier.

Este trabajo tiene el gran vacío de la evidencia experimental, pero aporta una revisión bibliográfica crítica sobre lo que existe en la literatura sobre el tiempo de respuesta térmico. Por otro lado propusimos dos experimentos que se describieron con la ecuación de Cattaneo.

El primer experimento propuesto consistió en la construcción de espejos de Bragg térmicos. Planteamos un diseño que pudiera comprobar la existencia de ondas térmicas, fundamentado en que la existencia de la estructura de bandas térmicas en un sistema estratificado es resultado directo de la descripción ondulatoria del transporte de calor. De poder fabricar la configuración planteada y verificar la aparición de bandas térmicas, se determinaría la existencia de ondas térmicas. De forma secundaria el diseño propuesto permitiría el control del transporte de energía térmica, similar al que se consigue en sistemas ópticos.

El segundo experimento no sirve para comprobar la existencia de las ondas térmicas, busca mostrar las ventajas de su uso. Bajo el supuesto de que el fenómeno de conducción se describe bien con la ecuación de Cattaneo para algunos materiales (dermis), nos propusimos mostrar las

discrepancias entre la ley de Fourier y la ecuación de Cattaneo, en cómo debe incorporarse el efecto de retardo de las señales térmicas para que la descripción del perfil de temperatura sea correcta. Trabajamos con la configuración de PPTT por la vigencia del problema y la posibilidad de que existan vacíos teóricos en la descripción de esta terapia médica.

El cierre del trabajo nos regresó a un nivel puramente teórico. Paradójicamente terminamos con el planteamiento de un modelo de conducción distinto a la ecuación de Cattaneo. Expusimos la existencia de la ecuación de Guyer-Krumhansl como modelo de conducción de calor para reforzar la idea de que hay condiciones de validez de cada modelo, así como debieron incorporarse efectos de memoria en la ley de Fourier para obtener la ecuación de Cattaneo, la reducción de la escala del sistema debe considerarse en efectos de inhomogeneidad espacial, de lo que resulta la ecuación de Guyer. De este modelo deben reformularse todas las preguntas que surgieron con las ondas térmicas, ¿qué experimentos deben hacerse para verificar el modelo?, ¿qué aplicaciones surgen del modelo?, son algunos ejemplos de las tareas que quedan pendientes.

8.1. Coordenadas elipsoidales

Consideramos a, b y c , los semi-ejes de un elipsoide, tal que $a > b > c$. La base canónica cartesiana (x_1, x_2, x_3) se relaciona con la base elipsoidal (λ, μ, ν) como

$$x_1^2 = \frac{(\lambda + a^2)(\mu + a^2)(\nu + a^2)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)}, \quad (8.1)$$

$$x_2^2 = \frac{(\lambda + b^2)(\mu + b^2)(\nu + b^2)}{(c^2 - b^2)(a^2 - b^2)}, \quad (8.2)$$

$$x_3^2 = \frac{(\lambda + c^2)(\mu + c^2)(\nu + c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)}. \quad (8.3)$$

Los correspondientes factores de escala son

$$h_\lambda = \frac{\sqrt{(\lambda - \mu)(\lambda - \nu)}}{2\phi(\lambda)}, \quad (8.4)$$

$$h_\mu = \frac{\sqrt{(\mu - \nu)(\mu - \lambda)}}{2\phi(\mu)}, \quad (8.5)$$

$$h_\nu = \frac{\sqrt{(\nu - \lambda)(\nu - \mu)}}{2\phi(\nu)}. \quad (8.6)$$

8.2. Coordenadas elíptico-cilíndricas

Consideramos cilindros con sección transversal elíptica con a y b los semi-ejes mayor y menor, donde el semi-eje mayor yace en el eje x_1 . La distancia confocal es definida como $c = \sqrt{a^2 - b^2}$, entonces los focos de la elipse están en $F_1 = (-c, 0, x_3)$ y $F_2 = (c, 0, x_3)$. Las coordenadas elíptico-cilíndricas (σ, τ, z) están relacionadas con la base canónica cartesiana como

$$x_1 = c\sigma\tau, \quad x_2 = c\sqrt{(\sigma^2 - 1)(1 - \tau^2)}, \quad x_3 = z. \quad (8.7)$$

donde $\sigma \in [1, \infty)$ y $\tau \in [-1, 1]$. Los valores constantes de σ describen cilindros elípticos concéntricos, para τ constante se trata de cilindros hiperbólicos confocales, y para z constante se describen planos.

Los factores de escala están dados por

$$h_\tau = c\sqrt{\frac{\sigma^2 - \tau^2}{\sigma^2 - 1}}, \quad h_\sigma = c\sqrt{\frac{\sigma^2 - \tau^2}{1 - \tau^2}}, \quad h_z = 1. \quad (8.8)$$

8.3. Coordenadas toroidales

Las coordenadas toroidales están dadas por (α, β, φ) , que se relacionan con la base canónica cartesiana como

$$\begin{aligned} x_1 &= c \frac{\sinh \alpha \cos \varphi}{\cosh \alpha - \cos \beta}, & x_2 &= c \frac{\sinh \alpha \sin \varphi}{\cosh \alpha - \cos \beta}, \\ x_3 &= c \frac{\sin \beta}{\cosh \alpha - \cos \beta}, \end{aligned} \quad (8.9)$$

donde c y el dominio de los valores permitidos para α, β, φ son definidos a lo largo del texto.

Los correspondientes factores de escala están dados por

$$h_\alpha = h_\beta = \frac{c}{\cosh \alpha - \cos \beta}, \quad h_\varphi = c \frac{\sinh \alpha}{\cosh \alpha - \cos \beta}. \quad (8.10)$$

Para el caso toroidal, las expresiones siguientes son necesarias:

1. La función para separar la ecuación de Laplace:

$$R(\alpha, \beta) = \sqrt{2 \cosh \alpha - 2 \cos \beta} \Rightarrow \frac{\partial R}{\partial \alpha} = \frac{\sinh \alpha}{R}, \quad (8.11)$$

y los factores de escala $h_{\alpha, \beta}$ se pueden escribir como

$$h_\alpha = \frac{2c}{R^2}. \quad (8.12)$$

2. El elemento de superficie en coordenadas toroidales es:

$$dS = \frac{4c^2 \sinh \alpha}{R^4} d\beta d\varphi. \quad (8.13)$$

3. El campo de temperatura homogéneo es:

$$T_0 = -\frac{J_0}{\kappa} \frac{2c \sin \beta}{R^2} \Rightarrow \frac{\partial T_0}{\partial \alpha} = \frac{J_0}{\kappa} \frac{4c \sin \beta}{R^4} \sinh \alpha. \quad (8.14)$$

4. El campo de temperatura perturbativo y su derivada normal a lo largo de α es:

$$\begin{aligned} T' &= RP_{1/2}(\cosh \alpha) \\ \Rightarrow \frac{\partial T'}{\partial \alpha} &= \frac{\sinh \alpha}{R} P_{-1/2}(\cosh \alpha) + RP_{-1/2}^1(\cosh \alpha). \end{aligned} \quad (8.15)$$

Usando las expresiones previas para coordenadas toroidales, calculamos las siguientes integrales usadas en el texto:

1.

$$\int T_0 dS = -\pi(8c^3) \frac{J_0 \cosh \alpha}{k \sinh^3 \alpha},$$

2.

$$\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T_0}{\partial \alpha} dS = \pi(8c^3) \frac{J_0 \cosh \alpha}{k \sinh^2 \alpha},$$

3.

$$\int T' dS = -\pi(16c^2) P_{-1/2}(\cosh \alpha) Q_{-1/2}^1(\cosh \alpha),$$

4.

$$\int \frac{1}{h_\alpha} \frac{\partial T'}{\partial \alpha} dS = \pi(8c).$$

8.4. Funciones de Green

Por la sencillez de su exposición y la posibilidad de extrapolar el procedimiento a dimensiones mayores, hacemos una revisión breve sobre esta técnica para ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) siguiendo la exposición de Haberman (2003) (143).

En general se representa a un operador diferencial lineal con $L = \frac{d}{dx} (P(x) \frac{d}{dx} (\cdot)) + Q(x)(\cdot)$, con $P(x)$ y $Q(x)$ funciones arbitrarias. Es así que la expresión general de una EDO no homogénea para la función $u(x)$, con un término de fuente f , está dada por

$$L(u) = f(x), \tag{8.16}$$

con condiciones de frontera homogéneas en $x = a$ y $x = b$, con $a < b$.

Consideremos a la distribución delta de Dirac $\delta(x - x')$, se interpreta como un pulso altamente concentrado en el punto x' , es así que la fuente se puede descomponer en los impulsos de cada punto dados por

$$\int f(x) \delta(x - x') dx = f(x'). \tag{8.17}$$

Siguiendo la idea de la descomposición de la fuente en cada punto del dominio, construimos el problema equivalente a la Ec. (8.16). Centremos nuestra atención en un sólo punto x' , en donde se concentra la acción de la fuente, información que se guardará en la función $G(x|x')$, indicamos con $|$ la dependencia en x' porque se trata de una variable auxiliar, no de la variable real de la que depende el problema original. Es así que

$$L(G(x|x')) = \delta(x - x'), \tag{8.18}$$

con las mismas condiciones de frontera que el problema original.

Tomemos dos funciones $u(x)$ y $v(x)$ que satisfacen las mismas condiciones de frontera homogéneas, definimos lo siguiente

$$\int_a^b (uL(v) - vL(u)) dx = \int_a^b \left(u \frac{d}{dx} \left(p \frac{dv}{dx} \right) - v \frac{d}{dx} \left(p \frac{du}{dx} \right) \right) dx, \quad (8.19)$$

el resultado de esta expresión se obtiene al integrar por partes, usando las condiciones de frontera se encuentra que el resultado es cero. Supongamos que $v = G(x|x')$, donde recordamos que x' es una variable auxiliar, entonces se satisface que

$$\int_a^b (u(x)L(G(x|x')) - G(x|x')L(u(x))) dx = 0. \quad (8.20)$$

Las funciones u y G satisfacen las Ecs. (8.16) y (8.18), respectivamente, entonces podemos reemplazar con los términos de fuente de cada caso,

$$\int_a^b (u(x)\delta(x - x') - G(x|x')f(x)) dx = 0. \quad (8.21)$$

Al emplear las propiedades de la delta de Dirac encontramos que $u(x') = \int_a^b G(x|x')f(x)dx$. Podemos intercambiar variables gracias a la simetría de la función de Green (144), de donde resulta que la solución al problema inhomogéneo es

$$u(x) = \int_a^b G(x|x')f(x')dx. \quad (8.22)$$

La solución u obtenida a través de la técnica de funciones de Green (Ec. (8.22)) es una solución integral (144), la interpretamos como la superposición de pulsos del tipo delta de Dirac en donde la fuente original f actúa como función de peso. Es así que el método para encontrar la solución u requiere de la función de Green del problema Ec. (8.18).

Antes de abordar ese problema incrementemos el nivel de dificultad suponiendo que el problema de la Ec. (8.16) admite condiciones de frontera inhomogéneas, esto no modifica las condiciones de frontera del problema de Green, por lo que tenemos que

$$\int_a^b (u(x)\delta(x - x') - G(x|x')f(x)) dx = P(b)u(b) \frac{dG(x|x')}{dx'} \Big|_{x'=b} - P(a)u(a) \frac{dG(x|x')}{dx'} \Big|_{x'=a}, \quad (8.23)$$

de ahí que la solución para condiciones de frontera inhomogéneas resulta en

$$u(x) = \int_a^b G(x|x')f(x')dx' + \left(P(x')u(x') \frac{dG}{dx'} \right) \Big|_a^b. \quad (8.24)$$

Notemos que para $x \neq x'$, la función de Green es solución de una EDO homogénea, existen muchos métodos para resolverlas (28). Sin embargo, para $x = x'$ entra en acción la delta. La forma de abordar este problema es imponiendo las siguientes dos condiciones a la solución $G(x|x')$ que

encontramos para $x \neq x'$: i) la función de Green en $x = x'$ es continua, y ii) $dG(x|x')/dx$ en $x = x'$ tiene una discontinuidad de tipo salto, es decir, se asemeja a una función de Heaviside y se obtiene a través de la integración en una vecindad de $x = x'$.

Hemos hecho un esbozo del cálculo de la función de Green de problemas unidimensionales, sin embargo nos interesan EDPs independientes del tiempo. La extensión de nuestro procedimiento involucra mayores complicaciones matemáticas pero conceptualmente es la misma y se puede consultar en (143). Es así que en lugar de emplear la integral de la Ec. (8.19) usamos la fórmula de Green (143) y a partir del operador diferencial parcial L aplicado en la función de Green se encuentra que

$$u(\vec{r}) = \iiint f(\vec{r}')G(\vec{r}|\vec{r}')dV'. \quad (8.25)$$

Es necesario especificar el sistema coordenado para definir el operador diferencial L , así como el elemento de volumen dV' .

- [1] Raffaele Pisano and Danilo Capecchi. La théorie analytique de la chaleur: Notes on Fourier et Lamé. *Bulletin de la Sabix. Société des amis de la Bibliothèque et de l'Histoire de l'École polytechnique*, (44):87–93, 2009. [VII](#), [1](#)
- [2] Thirupudaimarudhur N Narasimhan. Fourier's heat conduction equation: History, influence, and connections. *Reviews of Geophysics*, 37(1):151–172, 1999. [VII](#), [VII](#)
- [3] John D Bernal et al. *La ciencia en nuestro tiempo*. Number 121 B47. 1979. [VII](#)
- [4] James Clerk Maxwell. IV. on the dynamical theory of gases. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (157):49–88, 1867. [VII](#), [40](#), [52](#), [123](#)
- [5] Chih-Wei Chang, David Okawa, Henry Garcia, Arunava Majumdar, and Alex Zettl. Break-down of Fourier's law in nanotube thermal conductors. *Physical Review Letters*, 101(7):075903, 2008. [VII](#)
- [6] Hans Dieter Baehr and Karl Stephan. Heat conduction and mass diffusion. In *Heat and Mass Transfer*, pages 107–273. Springer, 2011. [VIII](#)
- [7] Alexandre Mary, DM Koller, A Hohenau, JR Krenn, Alexandre Bouhelier, and Alain Dereux. Optical absorption of torus-shaped metal nanoparticles in the visible range. *Physical Review B*, 76(24):245422, 2007. [XIII](#), [36](#), [37](#)
- [8] F Xu, KA Seffen, and TJ Lu. Non-fourier analysis of skin biothermomechanics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(9-10):2237–2259, 2008. [XIV](#), [XVII](#), [65](#), [66](#), [86](#)
- [9] A-Li Chen, Zheng-Yang Li, Tian-Xue Ma, Xiao-Shuang Li, and Yue-Sheng Wang. Heat reduction by thermal wave crystals. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 121:215–222, 2018. [XVII](#), [86](#)
- [10] A Graßmann and F Peters. Experimental investigation of heat conduction in wet sand. *Heat and Mass Transfer*, 35(4):289–294, 1999. [XVII](#), [98](#)

-
- [11] Amit Madhukar, Yeonsoo Park, Woojae Kim, Hans Julian Sunaryanto, Richard Berlin, Leonardo P Chamorro, Joseph Bentsman, and Martin Ostoja-Starzewski. Heat conduction in porcine muscle and blood: experiments and time-fractional telegraph equation model. *Journal of the Royal Society Interface*, 16(160):20190726, 2019. [xvii](#), [58](#), [98](#)
- [12] Fei Xu, KA Seffen, and TJ Lu. Non-Fourier analysis of skin biothermomechanics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(9-10):2237–2259, 2008. [xvii](#), [98](#)
- [13] A v Luikov. *Analytical heat diffusion theory*. Elsevier, 2012. [1](#), [10](#)
- [14] César Simón López-Monsalvo. *Covariant thermodynamics and relativity*. PhD thesis, University of Southampton, 2011. [2](#), [40](#), [123](#)
- [15] Terry M Tritt. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. Springer Science & Business Media, 2005. [2](#), [12](#)
- [16] Donald Allan McQuarrie. *Statistical thermodynamics*. HarperCollins Publishers, 1973. [3](#)
- [17] John E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, 43(5):461, 1931. [3](#)
- [18] John M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001. [5](#), [56](#)
- [19] Amelia Carolina Sparavigna. The Boltzmann equation of phonon thermal transport solved in the relaxation time approximation—II—Data analysis. *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*, 2016(3):57–66, 2016. [5](#), [16](#)
- [20] M Omini and A Sparavigna. An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity. *Physica B: Condensed Matter*, 212(2):101–112, 1995. [5](#)
- [21] Carlo Cercignani. The Boltzmann equation. In *The Boltzmann equation and its applications*. Springer, 1988. [5](#), [6](#)
- [22] Charles Kittel and Herbert Kroemer. *Thermal physics*, volume 9690. Wiley New York, 1970. [6](#)
- [23] Grzegorz Wilk and Zbigniew Włodarczyk. Beyond the relaxation time approximation. *arXiv preprint arXiv:2106.11777*, 2021. [6](#)

-
- [24] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical review*, 37(4):405, 1931. [8](#)
- [25] *Solid State Physics*. Cambridge University Press, 1985. [9](#), [12](#), [83](#)
- [26] Benjamin G Levich. *Física Teórica. Física estadística procesos electromagnéticos en la materia*, volume 2. Reverté, 1976. [9](#), [111](#), [113](#)
- [27] Antonio Sellitto, Vito Antonio Cimmelli, and David Jou. *Mesoscopic theories of heat transport in nanosystems*, volume 6. Springer, 2016. [9](#), [11](#), [110](#), [119](#)
- [28] *Ecuaciones de la física matemática*. Editorial MIR, 1980. [10](#), [54](#), [71](#), [128](#)
- [29] Marc Calvo Schwarzwälder. Non-Fourier heat conduction: The Maxwell-Cattaneo equations. Master's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2015. [10](#)
- [30] Sooraj K Prabha, PD Sreehari, Murali Gopal M, and Sarith P Sathian. The effect of system boundaries on the mean free path for confined gases. *AIP Advances*, 3(10):102107, 2013. [11](#)
- [31] Changwook Jeong, Supriyo Datta, and Mark Lundstrom. Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: A Landauer approach. *Journal of Applied Physics*, 111(9):093708, 2012. [11](#), [13](#)
- [32] Gang Chen. Non-Fourier phonon heat conduction at the microscale and nanoscale. *Nature Reviews Physics*, pages 1–15, 2021. [12](#), [13](#), [92](#), [119](#)
- [33] David G Cahill and Robert O Pohl. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Physical review B*, 35(8):4067, 1987. [12](#), [13](#)
- [34] Manuel Dominik Bogner. *Thermal conductivity measurements of thin films using a novel 3 omega method*. PhD thesis, University of Northumbria at Newcastle, 2017. [12](#), [13](#)
- [35] David G Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k: the 3ω method. *Review of scientific instruments*, 61(2):802–808, 1990. [13](#)
- [36] Zhiwei Ding, Jiawei Zhou, Bai Song, Vazrik Chiloyan, Mingda Li, Te-Huan Liu, and Gang Chen. Phonon hydrodynamic heat conduction and knudsen minimum in graphite. *Nano letters*, 18(1):638–649, 2018. [13](#)
- [37] Gang Chen. *Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons*. Oxford university press, 2005. [13](#), [119](#)

-
- [38] Austin J Minnich. Determining phonon mean free paths from observations of quasiballistic thermal transport. *Physical review letters*, 109(20):205901, 2012. [13](#)
- [39] Jeremy A Johnson, AA Maznev, John Cuffe, Jeffrey K Eliason, Austin J Minnich, Timothy Kehoe, Clivia M Sotomayor Torres, Gang Chen, and Keith A Nelson. Direct measurement of room-temperature nondiffusive thermal transport over micron distances in a silicon membrane. *Physical review letters*, 110(2):025901, 2013. [13](#)
- [40] Lingping Zeng. *Studying phonon mean free paths at the nanoscale: modeling and experiments*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2016. [14](#)
- [41] Gang Chen. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. 1996. [14](#), [15](#)
- [42] Gang Chen and CL Tien. Thermal conductivities of quantum well structures. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 7(2):311–318, 1993. [14](#), [15](#)
- [43] Subrahmanyan Chandrasekhar. *Radiative transfer*. Courier Corporation, 2013. [14](#)
- [44] ASME Majumdar. Microscale heat conduction in dielectric thin films. *Journal of Heat Transfer*, 115(7), 1993. [14](#)
- [45] Landau L.D. and Lifshitz E. M. *Course of theoretical physics: fluid mechanics*. Pergamon Books Ltd., 1987. [15](#), [111](#), [118](#)
- [46] Joseph Callaway. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*, 113(4):1046, 1959. [16](#)
- [47] Andrzej W Miziolek, Vincenzo Palleschi, and Israel Schechter. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge university press, 2006. [16](#)
- [48] Drake R Austin, Kyle RP Kafka, Yu Hang Lai, Zhou Wang, Cosmin I Blaga, and Enam A Chowdhury. Femtosecond laser damage of germanium from near-to mid-infrared wavelengths. *Optics letters*, 43(15):3702–3705, 2018. [17](#)
- [49] Graeme W Milton. *The theory of composites*. Milton & Patton Publishing Company, 2002. [18](#), [19](#)
- [50] Tuck C Choy. *Effective medium theory: principles and applications*, volume 165. Oxford University Press, 2015. [18](#), [25](#)

-
- [51] Leo P Kadanoff. More is the same; phase transitions and mean field theories. *Journal of Statistical Physics*, 137(5):777–797, 2009. [20](#)
- [52] Lev Davidovich Landau, JS Bell, MJ Kearsley, LP Pitaevskii, EM Lifshitz, and JB Sykes. *Electrodynamics of continuous media*, volume 8. Pergamon Press, 1963. [21](#), [28](#)
- [53] Milton Abramowitz, Irene A Stegun, and Robert H Romer. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. American Association of Physics Teachers, 1988. [25](#), [28](#)
- [54] Armin Bunde and Wolfgang Dieterich. Percolation in composites. *Journal of electroceramics*, 5(2):81–92, 2000. [26](#)
- [55] Mark Chanachowicz, Claudia M Chanu, and Raymond G McLenaghan. R-separation of variables for the conformally invariant Laplace–Beltrami equation. *Journal of Geometry and Physics*, 59(7):876–884, 2009. [33](#)
- [56] Silverman R. A. Lebedev, N. N. and D. B. Livhtenberg. *Special functions and their applications*. Prentice-Hall, Inc., 1965. [33](#), [34](#)
- [57] Palik. E D. *Handbook of optical constants of solids*. Academic, Orlando, Florida, 1985. [36](#)
- [58] David Jou, José Casas-Vázquez, and Georgy Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, 1996. [38](#), [112](#)
- [59] Mario Bunge. *Causality and modern science*. Routledge, 2017. [41](#)
- [60] CI Christov. On frame indifferent formulation of the Maxwell–Cattaneo model of finite-speed heat conduction. *Mechanics Research Communications*, 36(4):481–486, 2009. [41](#)
- [61] Alastuey Angel, Marc Magro, and Pierre Pujol. *Physique et outils mathématiques méthodes et exemples: méthodes et exemples*. EDP sciences, 2012. [42](#)
- [62] Da Yu Tzou. *Macro-to microscale heat transfer: the lagging behavior*. John Wiley & Sons, 2014. [42](#), [51](#)
- [63] LD Landau and EM Lifschitz. *Course on Theoretical Physics: Statistical Physics Pt. 1, V 5*. Addison-Wesley, Reading, 1958. [44](#), [111](#)
- [64] José M Carcione, Fabio Cavallini, Jing Ba, Wei Cheng, and Ayman N Qadrouh. On the Kramers-Kronig relations. *Rheologica Acta*, 58(1):21–28, 2019. [44](#), [46](#)

-
- [65] Ronald Newbold Bracewell and Ronald N Bracewell. *The Fourier transform and its applications*, volume 31999. McGraw-Hill New York, 1986. [44](#), [45](#)
- [66] Frederick W King. *Hilbert Transforms*, volume 1 of *Encyclopedia of Mathematics and its Applications*. Cambridge University Press, 2009. [46](#), [47](#)
- [67] Giovanni Sansone. *Orthogonal functions*, volume 9. Interscience Publishers, 1959. [46](#)
- [68] Cecille Labuda and Iwo Labuda. On the mathematics underlying dispersion relations. *The European Physical Journal H*, 39(5):575–589, 2014. [47](#)
- [69] Antonio Lascurain Orive. *Curso básico de variable compleja*. UNAM, 2007. [48](#)
- [70] Valerio Lucarini, Jarkko J Saarinen, Kai-Erik Peiponen, and Erik M Vartiainen. *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, volume 110. Springer Science & Business Media, 2005. [49](#)
- [71] Alejandro Reyes-Coronado, Carlos Gael Ortíz-Solano, Nerea Zabala, Alberto Rivacoba, and Raúl Esquivel-Sirvent. Analysis of electromagnetic forces and causality in electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 192:80–84, 2018. [49](#)
- [72] HC Booij and GPJM Thoone. Generalization of Kramers-Kronig transforms and some approximations of relations between viscoelastic quantities. *Rheologica Acta*, 21(1):15–24, 1982. [49](#)
- [73] Matthew O’Donnell, ET Jaynes, and JG Miller. Kramers-Kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 69(3):696–701, 1981. [49](#)
- [74] Craig F Bohren. What did Kramers and Krönig do and how did they do it? *European Journal of Physics*, 31(3):573, 2010. [49](#), [51](#)
- [75] John S Toll. Causality and the dispersion relation: logical foundations. *Physical review*, 104(6):1760, 1956. [49](#)
- [76] PH Fang. Covariance in the Kronig-Kramers relation. *Physica*, 31(12):1792–1795, 1965. [49](#)
- [77] LG Hector Jr, W-S Kim, and MN Özisik. Hyperbolic heat conduction due to a mode locked laser pulse train. *International Journal of Engineering Science*, 30(12):1731–1744, 1992. [52](#)

-
- [78] Etienne Balmès, Marc Rebillat, and Elodie Arlaud. Wave damping and evanescence: how to combine the spatial and temporal visions of the same problem? In *CFA/VISHNO 2016*, pages 1–7. Société Française d’Acoustique, 2016. [52](#)
- [79] Gerald Beresford Whitham. *Linear and nonlinear waves*, volume 42. John Wiley & Sons, 1974. [53](#), [55](#)
- [80] Roger Knobel. *An introduction to the mathematical theory of waves*, volume 3. American Mathematical Soc., 2000. [53](#), [71](#), [72](#), [75](#)
- [81] PP Volosevich, EI Levanov, and EV Severina. Solutions of the type of traveling waves including hyperbolic heat transfer. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 81(2):308–322, 2008. [53](#)
- [82] Agustin Salazar. Energy propagation of thermal waves. *European journal of physics*, 27(6):1349, 2006. [54](#)
- [83] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, Inc., 1962. [54](#), [66](#), [99](#), [100](#), [104](#)
- [84] Marvin Chester. Second sound in solids. *Physical Review*, 131(5):2013, 1963. [56](#), [57](#)
- [85] VP Peshkov. Second sound in helium II. *Sov. Phys. JETP*, 11(3):580–584, 1960. [56](#)
- [86] Russell J Donnelly. The two-fluid theory and second sound in liquid helium. *Phys. Today*, 62(10):34–39, 2009. [57](#)
- [87] Zhiwei Ding, Ke Chen, Bai Song, Jungwoo Shin, Alexei A Maznev, Keith A Nelson, and Gang Chen. Observation of second sound in graphite over 200 K. *Nature communications*, 13(1):1–9, 2022. [57](#)
- [88] W Kaminski. Hyperbolic heat conduction equation for materials with a nonhomogeneous inner structure. 112(3):555–560, 1990. [57](#)
- [89] AM Brazhnikov, VA Karpychev, and AV Lykova. Engineering method for calculating heat-conduction processes. *Journal of engineering physics*, 28(4):482–484, 1975. [57](#), [58](#)
- [90] VM Gorbatov, SP Kazakov, NE Fyoforov, AV Gorbatov, and IA Rogov. Study of Physico-Mechanical Properties of Minced Meat and its Flow in Pipelines. *SSSR, Pishch. Tekhnol.*, 1971. [57](#), [58](#)

-
- [91] K Mitra, S Kumar, A Vedevarz, and MK Moallemi. Experimental evidence of hyperbolic heat conduction in processed meat. *Journal of Heat Transfer*, 117(3):568–573, 1995. [57](#)
- [92] Daniel D Joseph and Luigi Preziosi. Heat waves. *Reviews of Modern Physics*, 61(1):41, 1989. [57](#)
- [93] J Ordoñez-Miranda and JJ Alvarado-Gil. Thermal wave oscillations and thermal relaxation time determination in a hyperbolic heat transport model. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(11):2053–2062, 2009. [58](#)
- [94] DW Tang and N Araki. On non-Fourier temperature wave and thermal relaxation time. *International journal of thermophysics*, 18(2):493, 1997. [58](#)
- [95] Kurt Frischmuth and Vito Antonio Cimmelli. Hyperbolic heat conduction with variable relaxation time. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 34(1):57–65, 1996. [58](#)
- [96] YK Lu, QB Zhou, and SY Zhang. Depth profiling of thermal relaxation time and thermal conductivity related to hyperbolic heating propagation. *Applied Physics A*, 73(2):193–198, 2001. [58](#)
- [97] E Yu Vitokhin and MB Babenkov. Numerical and analytical study of the propagation of thermoelastic waves in a medium with heat-flux relaxation. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 57(3):537–549, 2016. [58](#)
- [98] Mikhail B Babenkov and Elena A Ivanova. Analysis of the wave propagation processes in heat transfer problems of the hyperbolic type. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 26(4):483–502, 2014. [58](#)
- [99] Yu A Kirsanov, A Yu Kirsanov, and Andrey Evgen’evich Yudakhin. Method of measuring thermal relaxation in the solid state. *High Temperature*, 56(3):425–432, 2018. [58](#)
- [100] Kirill V Poletkin, Gagik G Gurzadyan, Jingzhi Shang, and Vladimir Kulish. Ultrafast heat transfer on nanoscale in thin gold films. *Applied Physics B*, 107(1):137–143, 2012. [58](#)
- [101] F Xu, KA Seffen, and TJ Lu. Non-Fourier analysis of skin biothermomechanics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(9-10):2237–2259, 2008. [58](#)
- [102] Chenghai Li, Siyao Chen, Qi Wang, Hao Li, Shuai Xiao, and Faqi Li. Effects of Thermal Relaxation on Temperature Elevation in Ex Vivo Tissues During High Intensity Focused Ultrasound. *IEEE Access*, 8:212013–212021, 2020. [58](#)

-
- [103] AJ Stratigos and Jeffrey S Dover. Overview of lasers and their properties. *Dermatologic therapy*, 13(1):2–16, 2000. [58](#)
- [104] Tzu-Ching Shih, Hong-Sen Kou, Chihng-Tsung Liauh, and Win-Li Lin. The impact of thermal wave characteristics on thermal dose distribution during thermal therapy: a numerical study. *Medical Physics*, 32(9):3029–3036, 2005. [58](#)
- [105] Nader Engheta and Richard W Ziolkowski. *Metamaterials: physics and engineering explorations*. John Wiley & Sons, 2006. [60](#)
- [106] John B Pendry, David Schurig, and David R Smith. Controlling electromagnetic fields. *Science*, 312(5781):1780–1782, 2006. [60](#)
- [107] Jun Wang, Gaole Dai, and Jiping Huang. Thermal metamaterial: fundamental, application, and outlook. *Iscience*, 23(10):101637, 2020. [60](#)
- [108] R Esquivel-Sirvent and GH Coccoletzi. Band structure for the propagation of elastic waves in superlattices. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 95(1):86–90, 1994. [61](#), [83](#), [89](#)
- [109] Guillaume Baffou. *Thermoplasmonics. Heating Metal Nanoparticles Using Light*. Cambridge University Press, 2018. [64](#), [65](#), [95](#), [96](#), [102](#)
- [110] Donald R Green. Thermal surface impedance for plane heat waves in layered materials. *Journal of Applied Physics*, 37(8):3095–3099, 1966. [67](#), [74](#)
- [111] Rolando Pérez-Álvarez and Federico García-Moliner. *Transfer Matrix, Green Function and related techniques: Tools for the study of multilayer heterostructures*. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2004. [68](#)
- [112] ME Mora, R Pérez, and Ch B Sommers. Transfer matrix in one dimensional problems. *Journal de Physique*, 46(7):1021–1026, 1985. [69](#)
- [113] Eric T Swartz and Robert O Pohl. Thermal boundary resistance. *Reviews of modern physics*, 61(3):605, 1989. [69](#)
- [114] Mohammad Rashedul Hasan, Truong Quoc Vo, and BoHung Kim. Manipulating thermal resistance at the solid–fluid interface through monolayer deposition. *RSC advances*, 9(9):4948–4956, 2019. [69](#)
- [115] Alexander Komech and Andrew Komech. *Principles of partial differential equations*. Springer Science & Business Media, 2009. [72](#)

-
- [116] Andreas Mandelis. *Diffusion-wave fields: mathematical methods and Green functions*. Springer Science & Business Media, 2001. [72](#), [74](#), [76](#), [99](#), [100](#), [101](#), [103](#)
- [117] Andreas Mandelis, Lena Nicolaides, and Yan Chen. Structure and the reflectionless/refractionless nature of parabolic diffusion-wave fields. *Physical Review Letters*, 87(2):020801, 2001. [73](#)
- [118] Marcelo Epstein. *Partial Differential Equations: Mathematical Techniques for Engineers*. Springer, 2017. [73](#)
- [119] Eline Folkers. *Floquet's Theorem*. PhD thesis, 2018. [76](#), [77](#), [78](#)
- [120] Alberto Cabada, José Cid, and Lucía Somoza. *Maximum Principles for the Hill's Equation*. Academic Press, 2017. [81](#), [82](#)
- [121] Svetlana V Simakhina and Charles Tier. Computing the stability regions of Hill's equation. *Applied mathematics and computation*, 162(2):639–660, 2005. [82](#)
- [122] Carlo Cattani, EA Grebenikov, and AN Prokopenya. On stability of the Hill equation with damping. *Nonlinear Oscillations*, 7(2):168–178, 2004. [82](#)
- [123] Wilhelm Magnus and Stanley Winkler. *Hill's equation*. Courier Corporation, 2013. [82](#)
- [124] Neil W. Ashcrof and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976. [82](#)
- [125] SS Murtaza, KA Anselm, A Srinivasan, BG Streetman, JC Campbell, JC Bean, and L Peticoilas. High-reflectivity Bragg mirrors for optoelectronic applications. *IEEE journal of quantum electronics*, 31(10):1819–1825, 1995. [85](#)
- [126] Paola Ranut and Enrico Nobile. On the effective thermal conductivity of metal foams. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 547, page 012021. IOP Publishing, 2014. [86](#)
- [127] Balaram Kundu. Exact analysis for propagation of heat in a biological tissue subject to different surface conditions for therapeutic applications. *Applied Mathematics and Computation*, 285:204–216, 2016. [86](#)
- [128] Oana I Craciunescu, Laurens E Howle, and Scott T Clegg. Experimental evaluation of the thermal properties of two tissue equivalent phantom materials. *International journal of hyperthermia*, 15(6):509–518, 1999. [86](#)

-
- [129] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, and Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7):908–931, 2019. [94](#)
- [130] Alexander O Govorov and Hugh H Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today*, 2(1):30–38, 2007. [94](#)
- [131] W Andrew Murray and William L Barnes. Plasmonic materials. *Advanced materials*, 19(22):3771–3782, 2007. [94](#)
- [132] Khaled Metwally, Serge Mensah, and Guillaume Baffou. Fluence threshold for photothermal bubble generation using plasmonic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28586–28596, 2015. [95](#)
- [133] Craig F Bohren and Donald R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008. [95](#), [96](#)
- [134] Viktor Myroshnychenko, Jessica Rodríguez-Fernández, Isabel Pastoriza-Santos, Alison M Funston, Carolina Novo, Paul Mulvaney, Luis M Liz-Marzán, and F Javier García De Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37(9):1792–1805, 2008. [96](#)
- [135] Minho Kim, Jung-Hoon Lee, and Jwa-Min Nam. Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications. *Advanced Science*, 6(17):1900471, 2019. [96](#)
- [136] Moustafa RK Ali, Yue Wu, and Mostafa A El-Sayed. Gold-nanoparticle-assisted plasmonic photothermal therapy advances toward clinical application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(25):15375–15393, 2019. [96](#)
- [137] Liping Zhao, Xu Zhang, Xiaoxia Wang, Xiuwen Guan, Weifeng Zhang, and Jinlong Ma. Recent advances in selective photothermal therapy of tumor. *Journal of Nanobiotechnology*, 19(1):1–15, 2021. [97](#)
- [138] Heather Herd Gustafson, Dolly Holt-Casper, David W Grainger, and Hamidreza Ghandehari. Nanoparticle uptake: the phagocyte problem. *Nano today*, 10(4):487–510, 2015. [97](#)
- [139] H Goldenberg and CJ Tranter. Heat flow in an infinite medium heated by a sphere. *British journal of applied physics*, 3(9):296, 1952. [97](#)
- [140] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2):171–187, 2013. [97](#), [102](#)
-

-
- [141] Megan Jaunich, Shreya Raje, Kyunghan Kim, Kunal Mitra, and Zhixiong Guo. Bio-heat transfer analysis during short pulse laser irradiation of tissues. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(23-24):5511–5521, 2008. [97](#)
- [142] Changhong Liu, Chunting Chris Mi, and Ben Q Li. Transient temperature response of pulsed-laser-induced heating for nanoshell-based hyperthermia treatment. *IEEE transactions on nanotechnology*, 8(6):697–706, 2009. [97](#)
- [143] Richard Haberman. *Ecuaciones en Derivadas Parciales con Series de Fourier y Problemas de Contorno*. Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ, tercera edición edition, 2003. [127](#), [129](#)
- [144] George Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, Inc., third edition edition, 1985. [100](#), [111](#), [128](#)
- [145] Orla M Wilson, Xiaoyuan Hu, David G Cahill, and Paul V Braun. Colloidal metal particles as probes of nanoscale thermal transport in fluids. *Physical Review B*, 66(22):224301, 2002. [99](#)
- [146] Guillaume Baffou and Hervé Rigneault. Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Physical Review B*, 84(3):035415, 2011. [102](#)
- [147] Shouju Wang, Peng Huang, Liming Nie, Ruijun Xing, Dingbin Liu, Zhe Wang, Jing Lin, Shouhui Chen, Gang Niu, Guangming Lu, et al. Single continuous wave laser induced photodynamic/plasmonic photothermal therapy using photosensitizer-functionalized gold nanostars. *Advanced materials*, 25(22):3055–3061, 2013. [102](#)
- [148] H Sobral, M Villagrán-Muniz, and F Bredice. Energy balance in laser ablation of metal targets. *Journal of applied physics*, 98(8):083305, 2005. [102](#)
- [149] Pascal Berto, Mohamed SA Mohamed, Hervé Rigneault, and Guillaume Baffou. Time-harmonic optical heating of plasmonic nanoparticles. *Physical Review B*, 90(3):035439, 2014. [105](#)
- [150] M Di Domenico, A Sellitto, and V Zampoli. Thermal pulse propagation beyond the Maxwell-Cattaneo theory: Application to one-dimensional nanosystems. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, pages 1–20, 2022. [111](#)
- [151] Georgy Lebon, David Jou, and José Casas-Vázquez. *Understanding non-equilibrium thermodynamics*, volume 295. Springer, 2008. [111](#), [112](#), [113](#), [117](#)

-
- [152] Herbert B Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. American Association of Physics Teachers, 1998. [111](#), [112](#)
- [153] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012. [111](#)
- [154] Patricia Goldstein and LS García-Colín. A thermodynamic basis for transport phenomena in viscoelastic fluids. *The Journal of chemical physics*, 99(5):3913–3918, 1993. [115](#), [117](#)
- [155] M Criado-Sancho and JE Llebot. Behavior of entropy in hyperbolic heat conduction. *Physical Review E*, 47(6):4104, 1993. [115](#), [117](#)
- [156] TJ Bright and ZM Zhang. Common misperceptions of the hyperbolic heat equation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 23(3):601–607, 2009. [117](#)
- [157] A Barletta and E Zanchini. Hyperbolic heat conduction and local equilibrium: a second law analysis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(5):1007–1016, 1997. [117](#)
- [158] MB1182891 Rubin. Hyperbolic heat conduction and the second law. *International Journal of Engineering Science*, 30(11):1665–1676, 1992. [117](#)
- [159] David Jou, José Casas-Vázquez, and Georgy Lebon. Extended irreversible thermodynamics of heat transport: A brief introduction. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 57(3), 2008. [117](#)
- [160] Vincenzo Ciancio and Liliana Restuccia. On heat equation in the framework of classic irreversible thermodynamics with internal variables. *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*, 13(08):1640003, 2016. [117](#)
- [161] Robert Alan Guyer and JA Krumhansl. Solution of the linearized phonon Boltzmann equation. *Physical Review*, 148(2):766, 1966. [118](#)
- [162] M Calvo-Schwarzwälder, MG Hennessy, P Torres, TG Myers, and FX Alvarez. A slip-based model for the size-dependent effective thermal conductivity of nanowires. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 91:57–63, 2018. [118](#)