UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Víctor Fernandes Teizen

Engenharia de máquina de Stirling
em armadilhas iônicas e protocolo de medida
da função de distribuição de trabalho

São Carlos

2014

Víctor Fernandes Teizen

Engenharia de máquina de Stirling em armadilhas iônicas e protocolo de medida da função de distribuição de trabalho

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Miled Hassan Youssef
Moussa

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fernandes Teizen, Víctor

Engenharia de máquina de stirling em armadilhas iônicas e protocolo de medida da função de distribuição do trabalho / Víctor Fernandes Teizen; orientador Miled Hassan Youssef Moussa - versão corrigida -- São Carlos, 2014.

104 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

1. Quantum thermodynamics. 2. Reservoir engineering. 3. Trapped ions. 4. Jarzynski equality. I. Hassan Youssef Moussa, Miled, orient. II. Título.

*A TODOS E A TUDO. A NIN-
GUÉM E AO NADA.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a toda minha família, até aos parentes mais distantes, principalmente pelas interessantes anedotas (envolvendo membros da família) que me foram contadas. Agradeço especialmente a meus pais, Augusto e Rosângela, pelo apoio (principalmente financeiro) desde entrei na vida universitária e aos meus amados irmãos, Rafael e Luíza, por esgotar minha paciência desde sempre (obrigado), e pela tolerância a meus hábitos e comportamentos, que, até onde pude notar, nunca foram muito usuais, desde pequeno. Também agradeço ao carinho de meus avós: Dona Olga (ou Orga) e Leonardo, e Dona Niza (*in memoriam*) e Seu Geraldo (o agradeço também por ter pago parte da minha educação). Agradeço também a minhas primas e tios.

Com relação aos professores e pesquisadores, sou especialmente grato a meu orientador, Miled Hassan Youssef Moussa, que além de ser uma excelente pessoa, possui inesgotável paciência com relação a mim. Agradeço a todos meus professores (aos bons e aos não tão bons, obviamente em graus e aspectos distintos) por me ajudarem em relação a vários aspectos, alguns inclusive alheios ao ensino. E obrigado por trabalhar com o ensino (o que no Brasil que me é contemporâneo, é desafiador).

Sou grato também a todos funcionários do IFSC e da USP por sua disposição a me ajudar (principalmente com relação ao setor das secretarias, de graduação e de pós-graduação do instituto, ao me auxiliarem em dúvidas relativas a papéis, formulários e documentação em geral – os quais absolutamente odeio). Agradeço a infra-estrutura disponibilizada pela USP e pelo IFSC, bem como o apoio financeiro da CAPES.

Com relação aos amigos, agradeço a todos que tive e já não me recordo muito (e com relação a essa última observação, principalmente os de infância).

Agradeço também aos meus colegas de sala, Rafael, Eliceo, Cléverson, pelas conversas e as várias vezes que me ajudaram. Agradeço também aos meus amigos Pedro, Fininho, Diogo, Ibaté, Jordan, Leo, André Orlandi por suas conversas inspiradoras e amizade.

Também agradeço aos colegas de grupo Wilson, Gentil e Carlos por discussões e auxílio com relação a problemas físicos que envolviam essa tese.

Peço desculpas por qualquer eventual esquecimento.

*Este trabalho foi financiado pela
CAPES*

"Por onde meu cavalo passa a grama já não cresce."

ÁTILA, O HUNO (?-453)

Resumo

TEIZEN, V.F. *Engenharia de máquina de stirling em armadilhas iônicas e protocolo de medida da função de distribuição do trabalho*. 2014. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

As ligações entre a termodinâmica e a mecânica quântica mostram-se interessantes tópicos de pesquisa desde os anos 50 e tem atraído cada vez mais atenção nos últimos anos, tanto por suas possíveis aplicações tecnológicas, quanto pelo aspecto teórico – como, por exemplo, as relações de sistemas quânticos com a segunda lei da termodinâmica. Para sistemas quânticos mesoscópicos, restritos apenas a um número relativamente pequeno de estados energéticos, torna-se necessária uma generalização da termodinâmica usual. Neste trabalho mostramos como construir uma máquina de Stirling no contexto de íons aprisionados. Para isso, faz-se necessária a engenharia de frequências dependentes do tempo do modo vibracional do íon, além da engenharia de reservatórios térmicos com temperaturas controladas. Após a construção da máquina de Stirling e do cálculo do trabalho e da eficiência associados apresentamos um protocolo para a medida da função de distribuição do trabalho que recorre às medidas dos níveis de energia eletrônicos do íon para, a partir dessas, extrair-se informação sobre o seu estado vibracional.

Palavras-chave: Termodinâmica quântica. Engenharia de reservatórios. Armadilhas de íons. Igualdade de Jarzynski.

Abstract

TEIZEN, V. F. *Engineering and measurement protocol of the work distribution function*. 2014. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The connections between quantum mechanics and thermodynamics have been an interesting research topic since the 1950's and began attracting more and more attention recently, not only for the technological applications, but also from a theoretical point of view – as, for instance, when dealing with the relations between quantum systems and the second law of thermodynamics. For mesoscopic (or even macroscopic) quantum systems, restricted to relatively few energy states, a generalization of the usual thermodynamics becomes necessary. In the present work we show how to engineer a Stirling engine in an ionic trap. To achieve this we have to engineer an ionic vibrational mode with a time dependent frequency, and simultaneously engineer a thermal reservoir with controlled temperatures. After the construction of the Stirling machine and the calculation of the associated work and efficiency, we show a protocol that allows the measurement of the work distribution function which call on the measurement of the electronic energy levels of the ion and, from them, extract information about the vibrational state of the trap.

Keywords: Quantum thermodynamics. Reservoir engineering. Trapped ions. Jarzynski equality.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Exemplo de um ciclo, para um gás ideal, no qual temos vários tipos de processos termodinâmicos com certas variáveis macroscópicas mantidas constantes: neste ciclo o ramo $A \rightarrow B$ é uma isoterma ($T = cte$), o ramo $B \rightarrow C$ é uma adiabática (que, como é o caso, num ciclo reversível é o mesmo que uma isentrópica ($S = cte$)), o ramo $C \rightarrow D$ é uma isobárica ($P = cte$) e o ramo $D \rightarrow A$ é uma isocórica ($V = cte$). 31
- Figura 2.2 - Figura mostrando o ciclo de Carnot para o gás ideal no diagrama PV. A isoterma superior (linha que liga A a B) possui temperatura T_1 , a outra isoterma (linha que liga C a D) possui temperatura T_2 . 34
- Figura 2.3 - Diagrama mostrando o fluxo de energia numa máquina térmica de Carnot. 35
- Figura 2.4 - Ilustração das duas máquinas acopladas da demonstração de que não há nenhuma máquina mais eficiente que a máquina de Carnot. Note que o trabalho total feito pela 'máquina total' é nulo. 36
- Figura 2.5 - Figura mostrando um ciclo arbitrário sendo aproximado pela soma de vários ciclos de Carnot. 38
- Figura 2.6 - Gráfico do ciclo de Stirling clássico, com as duas isotermas T e T' (com $T > T'$), com a isoterma de maior temperatura (T) indo do volume V_A até o volume V_B e com a isoterma de menor temperatura (T') indo do volume V_B até o volume V_A 40

Figura 2.7 – Figura que mostra uma das maneiras de se implementar os íons aprisionados, com uma imagem da detecção destes e ao lado um esquema com os níveis de energia, tanto da parte vibracional, quanto dos graus de liberdade eletrônicos de cada íon. No esquema da figura aparecem o acoplamento do laser Ω , a taxa de decaimento do íon γ e a diferença de frequência entre dois níveis dos graus vibracionais. Na figura também aparecem as transições possíveis para uma determinada preparação atômica (e para um determinado potencial de interação). 58

Figura 3.1 – Gráfico do ciclo de Stirling quântico (que corresponderia ao ciclo de Stirling da Figura 2.6) entre as duas temperaturas T e T' (com $T > T'$) com a diferença de energia interníveis indo de ω a $(\omega - \delta)$ – correspondentes, respectivamente, aos volumes V_A e V_B . O gráfico é plotado em função da energia do n -ésimo nível de energia e da população (ou probabilidade) desse nível, com $n \gg 1$ 70

Figura 3.2 – Gráfico do trabalho realizado sobre o sistema (em termos do espaçamento energético inicial do oscilador, $\hbar\omega$) versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 1.1\hbar\omega$, $k_B T' = 0.5\hbar\omega$, num ciclo realizado de maneira quase-estática. Note que este é negativo pois trata-se do trabalho realizado sobre o sistema. A reta é apenas um guia para mostrar onde a função é nula. 80

Figura 3.3 – Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 1.1\hbar\omega$, $k_B T' = 0.5\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. Como ocorre troca de calor significativa nas isocóricas (e não há um 'regenerador'), o rendimento não se aproxima tanto do rendimento de Carnot. 83

Figura 3.4 – Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 0.055\hbar\omega$, $k_B T' = 0.025\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. O rendimento de Carnot desse ciclo e do ciclo anterior são os mesmos, mas os rendimentos quânticos não são. Note que há uma diferença na região intermediária do gráfico. 84

Figura 3.5 -Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 3.0\hbar\omega$, $k_B T' = 2.9\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. Note que faz sentido comparar as duas curvas, já que a proximidade das isotermas é suficiente para que ocorra pouca troca de calor durante as isocóricas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Comentários preliminares e organização da dissertação	21
1.2	Panorama da Mecânica Quântica e da Termodinâmica	22
1.2.1	Sobre a Mecânica Quântica	22
1.2.2	Sobre a Termodinâmica	25
2	Sobre Máquinas Térmicas, Armadilhas Iônicas e Tópicos Relevantes	29
2.1	Introdução	29
2.2	Conceitos da Termodinâmica	30
2.2.1	Classificação de Sistemas e Processos Termodinâmicos	30
2.2.2	Leis da Termodinâmica	31
2.2.3	Máquina de Stirling Clássica	39
2.3	'Termodinâmica Quântica'	42
2.4	Processos na 'Termodinâmica Quântica'	44
2.4.1	Processo adiabático quântico	44
2.4.2	Observação sobre a Temperatura em "Termodinâmica Quântica	45
2.4.3	Processo isotérmico quântico	46
2.4.4	Processo isocórico quântico	47
2.4.5	Processo isobárico quântico	47
2.5	Equação Mestra	49

2.5.1	Equação Mestra para o oscilador harmônico	49
2.5.2	Engenharia de reservatório em eletrodinâmica de cavidade	55
2.6	Armadilhas lônicas	57
2.7	Relação de Jarzynski	63
3	Cálculo das Propriedades Termodinâmicas da Máquina de Stirling em Armadilhas lônicas	69
3.1	Ciclo de Stirling Quântico e suas Características	69
3.2	Cálculo do Trabalho	78
3.3	Cálculo do Calor e do Rendimento	80
3.4	Função de distribuição de Trabalho	85
4	OBSERVAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	91
	REFERÊNCIAS	93
	APÊNDICE	100
A	Operador Densidade	103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Comentários preliminares e organização da dissertação

Neste trabalho temos por objetivo estudar a termodinâmica quântica, analisando um ciclo de Stirling implementado via cadeia de íons acopladas a lasers e por fim implementar um protocolo de medida da função de distribuição de trabalho.

A dissertação está dividida em quatro capítulos. Começamos o trabalho, na sequência deste Capítulo, com uma introdução sobre desenvolvimentos ocorridos na Mecânica Quântica e na Termodinâmica, e posteriormente descrevemos algumas das questões que vem sendo pesquisadas na termodinâmica quântica.

Depois, no Capítulo 2, introduzem-se conceitos importantes para o desenvolvimento da tese, como a relação de Jarzynski, alguns conceitos termodinâmicos no contexto da "termodinâmica quântica", a equação mestra (tanto para um sistema de osciladores harmônicos, como sua implementação em cavidades) e uma introdução à física das armadilhas iônicas.

Após isso, apresentamos, no Capítulo 3, a engenharia que gera o ciclo, o cálculo do trabalho, calor e rendimento e o protocolo de obtenção da função de distribuição de trabalho.

No último (4º) Capítulo, apresentamos uma síntese do conteúdo desenvolvido ao longo da dissertação, além de discutir certas perspectivas de trabalho.

1.2 Panorama da Mecânica Quântica e da Termodinâmica

Dentre os vários ramos da física que desencadearam, em seus respectivos nichos, tanto tecnologia, como conhecimento, podemos destacar dois que parecem particularmente distantes entre si: a Termodinâmica e a Mecânica Quântica. A ligação entre as áreas tem sido um tema de pesquisa que provoca interesse desde os anos 50 [1].

1.2.1 Sobre a Mecânica Quântica

Desde o início do século XX a Mecânica Quântica tem se mostrado como uma teoria de sucesso, colocando-se num lugar de destaque na história da física. Tal teoria tem entregue explicações satisfatórias a fenômenos que vão desde a supercondutividade macroscópica à teoria microscópica de partículas elementares e, atualmente, todos os campos da física que tem atraído ampla investigação científica, tais como a óptica e a informação quânticas, a spintrônica, etc., fundamentam-se nessa área do conhecimento. Contudo, não há consenso generalizado sobre seus fundamentos conceituais e sua interpretação. A teoria provê informações exatas sobre o resultado de uma medida de um observável; entretanto, muitos crêem que a teoria quântica não propicia uma resposta adequada quanto à natureza da realidade que atribuímos aos objetos físicos.

A barreira conceitual se dá devido ao fato de que a função de onda é usualmente dada por uma superposição coerente de estados distintos do sistema. Ao designar a coleção de estados que revela os resultados possíveis de um experimento por $\{|\psi_j\rangle\}$, vê-se que o estado (puro) mais geral de um objeto físico será dado por $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$, com $c_j = \langle \psi_j | \psi \rangle$. A probabilidade de obter-se o estado ψ_j em uma medida é dada por $p_j = |c_j|^2$. Neste processo de medida, se dá o intitulado 'colapso da função de onda' (ou postulado de projeção) e um único estado definido $|\psi_j\rangle$ do objeto físico é selecionado^a. Então surge um problema quanto à interpretação do mecanismo pelo qual tal estado definido é escolhido dentre todos os resultados possíveis. Afinal de contas, a evolução da

^a É importante notar que experimentalmente o que se mede são observáveis associados com as funções de onda, e não a função de onda em si.

função de onda governada pela equação de Schrödinger é unitária e reversível, e tanto a unitariedade quanto a reversibilidade deixam de ser contempladas pelo processo de medida.

Além da superposição de estados, outro produto marcante do formalismo quântico é a possibilidade de uma descrição não-local de eventos. O caráter não-local da Mecânica Quântica tem sido alvo de diversos debates ao longo dos anos. Em 1935, Einstein-Podolsky-Rosen (EPR) [2] argumentam, com base em um 'experimento idealizado', que a Mecânica Quântica seria uma teoria incompleta; na hipótese de que a Mecânica Quântica fosse uma teoria completa, deveriam ocorrer fenômenos não-locais nessa. Considerando um par correlacionado de EPR preparado inicialmente num estado do tipo singleto, a não-localidade revela-se por meio da medida, num dado estado, sobre uma das partículas que constitui o par. Tal medida projeta instantaneamente a outra partícula num estado ortogonal àquele da primeira. Contudo, como não havia uma situação experimental tangível para demonstrar a (não)localidade na Mecânica Quântica, a discussão sobre esses fundamentos da teoria permaneceu no plano filosófico por muitos anos.

No ano de 1964, todavia, o cenário muda definitivamente quando Bell formula as denominadas 'desigualdades de Bell' [3, 4], que seriam sempre válidas para qualquer teoria que cumprisse noções 'intuitivamente razoáveis' de realidade e de localidade. Dentre os resultados que acrescentaram compreensão sobre a natureza quântica e que foram derivados ao longo dos anos, está a fascinante violação das desigualdades de Bell pela Mecânica Quântica; tal violação tem sido comprovada ao longo das últimas décadas por intermédio de experimentos. [5, 6]

A busca pelas desigualdades de Bell acarretou no desenvolvimento de diversas técnicas experimentais para o controle preciso de sistemas quânticos individuais. Por exemplo, métodos para o aprisionamento de um único íon atômico [7] permitiram a realização de testes sobre aspectos básicos da Mecânica Quântica – como a não-localidade [8] e a coerência de estados [9] – e possibilitaram uma plataforma singular para a implementação de operações lógicas quânticas [10], que culminaram no laureamento (em 2012) de dois pesquisadores da área (Wineland e do Haroche).

Diversos estudos teóricos e implementações experimentais abrangendo processos de interação radiação-matéria em íons aprisionados, e Eletrodinâmica Quântica de Cavidades (EQC) foram realizados ao longo das últimas décadas. Podemos citar como exem-

plo, a preparação de superposição de estados do tipo 'gato de Schrödinger', da forma $|\psi\rangle \propto (|\alpha e^{i\phi}\rangle + |\alpha e^{-i\phi}\rangle)$, com $|\alpha|^2 \approx 10$, em cavidades de alto fator de qualidade (alto-Q) [9] e em íons aprisionados [11], o que possibilita a investigação da coerência quântica mesoscópica. Ademais, a preparação de uma variedade de estados nãoclássicos foi reportada no contexto da EQC [9] e de íons aprisionados [11–13], assim como foram experimentalmente demonstradas a geração e a detecção de estados de Fock do campo de radiação [14]. Além disso foram medidas as oscilações de Rabi de átomos em estados circulares de Rydberg [15], revelando a natureza quântica do campo de radiação [16].

Simultaneamente aos desenvolvimentos em EQC, o controle preciso das técnicas de manipulação de estados eletrônicos e vibracionais de íons aprisionados via campos clássicos [17] permitiram a investigação de fenômenos quânticos fundamentais, por exemplo, a implementação de diversas propostas para simulação, computação [18] e comunicação quânticas. A operação de uma porta lógica quântica de dois bits de informação, "Controlled-Not"(C-Not), foi demonstrada via mapeamento de dois bits quânticos de informação nos graus de liberdade internos e externos de um íon aprisionado [7]. A reconstrução da matriz densidade e da função de Wigner de diversos estados quânticos do movimento de um íon aprisionado em um potencial harmônico também foi realizada [13]. A simulação quântica de fenômenos tem se mostrado uma excelente ferramenta para estudar fenômenos que carecem de experimentos para sua realização, fornecendo pistas sobre tais fenômenos, como, por exemplo, o Zitterbewegung e o paradoxo de Klein [19, 20].

Como consequência adicional dos estudos voltados à computação quântica, criaram-se diversos esquemas astutos para o controle de coerência. Em primeiro lugar citamos – dentre os vários mecanismos propostos para tal controle – os algoritmos quânticos de correção de erros [21–23], inspirados em seus análogos clássicos. Outro estratagema para controlar a coerência constitui na chamada engenharia de reservatórios [24], que subordina o sistema de interesse a interações adicionais além da (inevitável) ação do meio ambiente, objetivando a proteção com relação aos mecanismos de decoerência. Se as interações adicionais forem manufaturadas de forma apropriada, possibilitam o controle da dinâmica do sistema através da modificação do seu acoplamento com o meio ambiente. O artifício da engenharia de reservatório já foi implantado, tanto teórica quanto experimentalmente, em íons aprisionados [25, 26], sendo que ainda conta com propostas factíveis em sistemas atômicos de dois níveis [27–29].

Além disso é preciso mencionar também que processos coletivos de decoerência, pelos quais sistemas compostos interagem com um reservatório comum, têm incitado diversos estudos interessantes relacionados às proposições de subespaços livres de decoerência [30–33].

É notável o fato de que os algoritmos quânticos de correção de erros[34] pressuponham, geralmente, que sistemas quânticos compostos submetam-se de forma independente aos mecanismos de decoerência, enquanto que a confecção dos subespaços livres de decoerência decorrem, usualmente, da ação de um reservatório comum sobre sistemas compostos. Um protocolo para a concepção de subespaços livres de decoerência sob a premissa de que sistemas compostos encontram-se sob a ação de reservatórios distintos é apresentado na Ref.[35].

1.2.2 Sobre a Termodinâmica

Quanto a Termodinâmica, trata-se de um ramo da ciência mais consolidado e antigo, já que concerne principalmente as transformações de calor em trabalho (e vice-versa) e os processos físicos que os geram fundamentalmente, e que foram, obviamente, muito importantes para a humanidade, pois acarretaram na consolidação da revolução industrial.

Na época anterior (como pode ser visto nos trabalhos de Guericke, Boyle, Hooke, entre vários outros) ao trabalho de Carnot, que se passa entre meados do século XVII, já haviam se desenvolvido de forma empírica – como tipicamente ocorreu em várias ocasiões na história desse ramo da ciência – algumas leis que correlacionavam pressão, temperatura e volume. Previamente ao desenvolvimento da Termodinâmica, acreditava-se que calor era um tipo de fluido cuja quantia total se conservava, o que acarretava na crença de que esquentar um corpo era equivalente a transferir tal fluido. Dito isso, torna-se mais notável o fato de que com base em tal hipótese, em 1824, Carnot tenha sido capaz de chegar a resultados razoavelmente claros que elucidavam as limitações da transformação de calor em trabalho – o que é essencialmente conhecido hoje como a segunda lei da Termodinâmica. Em 1850 são formuladas formalmente a primeira e a segunda lei nos trabalhos de Lord Kelvin e Clausius, sendo que a primeira lei trata de uma versão termodinâmica da lei de conservação de energia e a segunda lei expressa as citadas limitações de se converter

calor em trabalho.

A Termodinâmica é basicamente muito diferente dos outros ramos da ciência, pois leis fundamentais são assumidas como postulados e não se insere nenhum tipo de detalhe acerca de estrutura microscópica. Apesar de gerar previsões precisas em seu limite de validade, a Termodinâmica causava certa insatisfação ao não mostrar detalhes de como a dinâmica microscópica realmente funcionava. Por causa disso, nos trabalhos de Maxwell, Boltzmann & Gibbs desenvolveu-se a estatística que forneceu uma compreensão mais fundamental sobre as leis da Termodinâmica.

Tal compreensão microscópica tem gradativamente auxiliado ao entendimento mais refinado de vários fenômenos, como transições de fase, difusão, o comportamento da radiação de corpo negro, as propriedades magnéticas de materiais, entre outros. Nem todos fenômenos que acabaram de ser citados podem ser explicados meramente considerando o apenas situações de equilíbrio e negligenciando as flutuações como irrelevantes. Uma das razões pelas quais as flutuações não são normalmente observadas na Termodinâmica está no fato de que a Termodinâmica envolve normalmente um número elevado de graus de liberdade muito grandes [36], de forma que o desvio da média torna-se pequeno – pelo menos nas situações envolvendo processos termodinâmicos reversíveis. Essas flutuações são parte essencial de vários fenômenos, como, por exemplo, em transições de fase.

Nos últimos anos obtiveram-se alguns resultados que relacionam as flutuações de sistemas longe do equilíbrio térmico com quantidades de equilíbrio, estabelecendo novas igualdades que conectam tais conceitos [36, 37]. A partir de tais resultados fica evidente que tais flutuações não são meramente ‘ruído de fundo’, mas satisfazem propriedades inesperadas e interessantes e podem ser melhor observadas quando o sistema físico a ser estudado trata-se de um sistema microscópico – devido a tal característica tais resultados atraem interesse principalmente na zona de intersecção das áreas de pesquisa de Física, Química e Biologia. Tais resultados tem lançado certa luz sobre a irreversibilidade e a segunda lei (que, paradoxalmente, apesar de ser uma das lei mais antigas da Termodinâmica, parece ser a mais difícil de se compreender); é necessário que se diga que a própria segunda lei da Termodinâmica é matéria de controvérsia (como os paradoxos de Gibbs, Loschmidt e o demônio de Maxwell) e de estudos desde que foi formulada, e isso se dá, entre outras razões, devido ao aparente conflito entre as equações de microscópicas de movimento que são temporalmente reversíveis e o comportamento macroscópico que não

possui dita simetria.

Recentemente, estudos que concernem as trocas de energia – calor e trabalho – de sistemas quânticos com poucos graus de liberdade começaram a se destacar [38]. Em tais sistemas, a teoria termodinâmica tradicional (baseada em sistemas clássicos de tamanho macroscópico) não mais se aplica. Tais estudos não só prometem aplicações tecnológicas importantes, como também trazem nova visão sobre alguns aspectos fundamentais da física como, por exemplo, o demônio de Maxwell e a universalidade da segunda lei da Termodinâmica [39–42]. Devido à natureza quântica da substância de trabalho, as máquinas térmicas quânticas tendem a possuir propriedades exóticas, como, por exemplo obtenção de rendimentos maiores ^b do que o limite clássico, ou como uma extração maior de trabalho de uma máquina térmica, ou sobre quais condições de temperatura possibilitam a extração de trabalho. Alguns desses resultados podem ser encontrados nas referências [39, 42–48]. Tais máquinas tem sido propostas e implementadas em diversos contextos físicos[49–54], explorando diversos aspectos dos sistemas utilizados. Este trabalho tem por objetivo tentar ganhar mais familiaridade com a "termodinâmica quântica", realizar uma máquina térmica no contexto de íons aprisionados, e tentar implementar um protocolo de medida da função de distribuição de trabalho.

^b Ao se considerar a preparação do sistema, vê-se que não se viola a segunda lei.

CAPÍTULO 2

SOBRE MÁQUINAS TÉRMICAS, ARMADILHAS IÔNICAS E TÓPICOS RELEVANTES

2.1 Introdução

Máquinas térmicas são parte essencial do desenvolvimento da Termodinâmica – a ciência que estuda as trocas de energia (calor e trabalho) entre sistemas por meio da definição de variáveis macroscópicas (como volume, pressão, temperatura, entropia, energia interna, entre outras), que caracterizam a física envolvida nos processos termodinâmicos, e explica como essas variáveis se relacionam através de leis que descrevem como tais variáveis se comportam no tempo. Apesar de todo comportamento descrito pela Termodinâmica emergir de considerações microscópicas (como pode ser visto em, por exemplo, [55]), sua característica mais notável é exatamente obter previsões independentemente do modelo microscópico da entidade física em questão. Entretanto nota-se que tal virtude, apesar de originar leis universais sobre o comportamento macroscópico [56], também era uma limitação da Termodinâmica, pois essa não descrevia vários comportamentos de irreversibilidade e de outras situações longe do equilíbrio termodinâmico. Devido a isso, desde o estabelecimento da termodinâmica como uma teoria consolidada para a descrição de sistemas físicos macroscópicos, pesquisa-se como descrever adequadamente, por exemplo,

fenômenos fora do equilíbrio, irreversíveis ou de sistemas físicos microscópicos (nos quais a descrição quântica é geralmente necessária). A busca pela descrição de fenômenos fora do escopo da Termodinâmica Clássica impulsionou a criação de áreas de pesquisa como a Física e Mecânica Estatística, Óptica Quântica e Termodinâmica de Não-Equilíbrio.

2.2 Conceitos da Termodinâmica

2.2.1 Classificação de Sistemas e Processos Termodinâmicos

A Termodinâmica diz respeito a mudanças nas variáveis macroscópicas de forma a tratar sistemas interagentes, com particular ênfase para o caso no qual dois subsistemas (usualmente um deles com um número de graus de liberdade muito maior que o outro [55]) interagem entre si. Tais sistemas podem ser classificados de acordo com quais entidades físicas são passíveis de mudança, nas seguintes categorias: sistemas abertos (trocam entre si tanto energia, quanto matéria), fechados (trocam apenas energia entre si), termicamente isolados (não trocam matéria, mas trocam energia apenas na forma de trabalho), mecanicamente isolados (não trocam matéria, mas trocam energia apenas na forma de calor) ou isolados (não trocam nem energia, nem matéria entre si) [57, 58]. Neste trabalho nos interessaremos de maneira mais enfática em sistemas que trocam apenas energia.

Processo termodinâmico é o nome que se dá à evolução a ser realizada sobre as variáveis termodinâmicas. Processos termodinâmicos podem ser classificados de acordo com o tipo de evolução que neles ocorrem: podem ser tanto irreversíveis – processos nos quais $dS > \delta Q/T$, com T representando a temperatura, δQ um pequeno acréscimo de calor feito sobre o sistema (com δ sendo um diferencial inexato), S denotando a entropia, que será tratada futuramente – ou reversíveis – processos nos quais $dS = \delta Q/T$. Outra classificação dos processos termodinâmicos diz respeito à proximidade ao equilíbrio dos processos sofridos pelo sistema: a evolução pode ser quase-estática ou não. O processo é dito quase-estático quando todo o processo é efetuado sempre próximo à condição de equilíbrio. Toda evolução reversível é quase-estática, mas nem toda evolução quase-

estática é reversível (um gás ideal, comprimido de uma maneira quase-estática por um pistão que possui fricção com as paredes do recipiente que o contém é um dos exemplos mais típicos). No que se refere à Termodinâmica clássica, a irreversibilidade é indesejável já que torna explícita a dependência dos processos termodinâmicos com relação a detalhes microscópicos – irrelevantes, do ponto de vista termodinâmico.

Processos termodinâmicos podem ser também categorizados de acordo com a constância de certas variáveis macroscópicas, como, por exemplo, em processos isocóricos, nos quais o volume é constante ao longo do processo. Tais processos, quando reversíveis, são utilizados na Termodinâmica usual para constituir ciclos termodinâmicos (como o da figura 2.1, abaixo).

Figura 2.1 – Exemplo de um ciclo, para um gás ideal, no qual temos vários tipos de processos termodinâmicos com certas variáveis macroscópicas mantidas constantes: neste ciclo o ramo $A \rightarrow B$ é uma isoterma ($T = cte$), o ramo $B \rightarrow C$ é uma adiabática (que, como é o caso, num ciclo reversível é o mesmo que uma isentrópica ($S = cte$)), o ramo $C \rightarrow D$ é uma isobárica ($P = cte$) e o ramo $D \rightarrow A$ é uma isocórica ($V = cte$).

Fonte: Elaborada pelo autor

2.2.2 Leis da Termodinâmica

A Termodinâmica possui leis fundamentais que regem os comportamentos dos sistemas sob os quais é vigente. São quatro as leis da Termodinâmica, dessas, as mais conhecidas são a primeira e a segunda lei da Termodinâmica [57]. Às duas últimas daremos uma maior

atenção. Com relação às outras leis, vamos resumidamente descrever suas conseqüências físicas: a lei zero da Termodinâmica diz respeito à definição de temperatura, id est, se os corpos A e B – que interagem entre si através de uma parede ‘permeável apenas ao calor’ – estão em equilíbrio térmico entre si, e os corpos B e C também estão em equilíbrio térmico entre si, portanto os corpos A e C estão em equilíbrio térmico entre si – o que pode ser expresso, talvez de forma mais concisa, na afirmação de que todo calor é do mesmo tipo (essa lei é o que permite a construção de um termômetro); a terceira lei discorre sobre a impossibilidade de se atingir o zero absoluto para qualquer sistema – ou, equivalentemente, a impossibilidade de se reduzir a entropia de qualquer sistema à sua entropia de ponto 0 num número finito de operações.

A Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei é, basicamente, a forma termodinâmica da lei de conservação de energia. Como tal, essa lei deve expressar qual a influência dos fluxos externos de energia no sistema.

Em sistemas ‘puramente mecânicos’ [58] e conservativos ^a, uma sucessão temporal de estados energéticos de sistemas isolados possui energia constante se uma força externa (à qual associa-se um campo externo) não realiza trabalho sobre eles; entretanto, caso ocorra trabalho, a diferença de energia entre tais estados será (em módulo) igual ao trabalho realizado pela força externa. Claramente, tal tipo de definição do conceito de conservação de energia baseia-se na hipótese de que o trabalho feito pelo sistema em uma transformação qualquer é igual a diferença entre a energia no estado inicial e final dos sistemas.

Observa-se empiricamente, contudo, que esse não é sempre o caso, ou seja, constata-se que a diferença de energia (interna) do sistema não é sempre o trabalho realizado sobre o sistema, de forma que, para que ainda haja a conservação de energia ^b, é necessário que se admita a existência de outra forma de realização de variação de energia numa sucessão de

^a O que equivale a dizer que não existe dissipação de energia, o que torna o trabalho (que será uma transferência de energia puramente mecânica, no nosso caso) uma variação de energia ‘organizada’ [59].

^b Diga-se de passagem, a crença na lei de conservação de energia baseia-se na ausência de uma máquina que seja capaz de violar tal lei. As supostas máquinas que a violam são chamadas motocontínuos do primeiro tipo.

estados. Tal variação não pode envolver uma 'força externa', mas deve envolver uma força não-conservativa ^c – dissipação – que é capaz de levar o sistema de um estado energético a outro sem realização (ou sem realização significativa) de trabalho. A essa segunda variação energética damos o nome calor. A primeira lei informa, portanto, que a variação de energia de um sistema ou vem via trabalho ou via calor. Logo, expressa resumidamente:

$$dU = đQ + đW, \quad (2.1)$$

em tal expressão $đW$ é o trabalho infinitesimal realizado sobre o sistema, $đQ$ é o calor transferido para o sistema, dU é a variação infinitesimal da energia interna. O diferencial $đ$ refere-se a um diferencial inexato, que, ao ser integrado torna a variável dependente do caminho utilizado na integração – o que não ocorre para um diferencial exato, como é o caso para energia interna [55].

A Segunda Lei da Termodinâmica

Deve-se notar que a primeira lei não impõe nenhuma restrição à transferência de energia, o que poderia implicar numa eventual conversão total de calor em trabalho [58]. É sobre a impossibilidade de se converter todo calor em trabalho que se baseia a segunda lei da Termodinâmica. A segunda lei foi desenvolvida por Carnot a partir de tal *insight*, sendo que (como *insight* adicional) percebeu que tal limite deveria ser independente da máquina utilizada para converter calor em trabalho e da maneira pela qual se realizava o trabalho, dependendo apenas das temperaturas que induziam tal fluxo de calor – o que implicava na importância fundamental da transferência de calor para a geração de trabalho.

Existem várias maneiras equivalentes de se formular a segunda lei. As mais famosas formulações são as de Kelvin e a de Clausius, que, respectivamente, são:

"Uma transformação cujo único resultado é transformar calor extraído de uma fonte em trabalho é impossível."

"Não existe processo cujo único resultado é o de fazer calor fluir de um reservatório mais frio para um mais quente."

^c O que equivale a dizer que calor, trata-se de uma variação de energia 'desorganizada'.

É possível mostrar que essas formulações da segunda lei levam à conclusão de que a mais eficiente máquina operando^d entre dois reservatórios a temperaturas T_1 e T_2 é a máquina de Carnot [60], uma máquina ideal (reversível) que contém duas adiabáticas e duas isotermas, como mostrado na figura 2.2, abaixo.

Figura 2.2 – Figura mostrando o ciclo de Carnot para o gás ideal no diagrama PV. A isoterma superior (linha que liga A a B) possui temperatura T_1 , a outra isoterma (linha que liga C a D) possui temperatura T_2 .

Fonte: Elaborada pelo autor

No processo AB o calor Q_1 é absorvido pela substância de trabalho (gás ideal), que expande isotermicamente, realizando trabalho no processo. O próximo passo, BC , é adiabático, passo no qual o gás realiza mais trabalho. No processo CD o calor $-Q_2$ (com $Q_2 > 0$) é cedido para o reservatório de temperatura mais baixa e trabalho é realizado sobre o gás. No processo DA a substância de trabalho volta a seu estado original.

A eficiência η da máquina é definida pela razão do trabalho total realizado pelo gás em um único ciclo pelo calor absorvido (proveniente do reservatório quente) pelo gás:

$$\eta_C = \frac{W_T}{Q_{in}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.2)$$

Note que o ciclo se define quando o estado inicial é recuperado e como U é uma função

^d É necessário que observe-se que *operando* aqui possui um significado importante, que aparentemente é usualmente ignorado na maior parte das discussões sobre máquinas térmicas: operando quer dizer 'trocando calor com o ambiente'; isso significa que o rendimento de qualquer máquina que troque calor com o exterior **apenas** nas isotermas possuirá o mesmo rendimento – que é o máximo – de uma máquina de Carnot. Caso a máquina troque calor em outras partes do ciclo, essas são decompostas em vários ciclos de Carnot, o que permite a análise de cada pequeno ciclo separadamente; sob tais condições é possível mostrar que a segunda lei prevê que tais máquinas são menos eficientes que as máquinas de Carnot. Tal observação, espero, ficará evidente na seção que trata especificamente da máquina de Stirling.

de estado, num ciclo reversível (como o caso presente) $\Delta U_{ciclo} = 0$.

Figura 2.3 – Diagrama mostrando o fluxo de energia numa máquina térmica de Carnot.

Fonte: Elaborada pelo autor

Vejamos agora como mostrar que a máquina de Carnot é a máquina mais eficiente dentro das formulações da segunda lei. Consideremos duas máquinas, C - a máquina de Carnot da figura 2.3, só que funcionando com o ciclo invertido (refrigerador) - e O (uma outra máquina), ambas funcionando entre as temperaturas T_1 e T_2 , com $T_1 > T_2$. Ajustando ambas máquinas para que:

$$W_{T(O)} = -W_{T(C)} \equiv W. \quad (2.3)$$

Figura 2.4 – Ilustração das duas máquinas acopladas da demonstração de que não há nenhuma máquina mais eficiente que a máquina de Carnot. Note que o trabalho total feito pela 'máquina total' é nulo.

Fonte: Elaborada pelo autor

E suponhamos que $\eta_O > \eta_C$ - com η_C a eficiência da máquina de Carnot no ciclo normal (não podemos definir eficiência no ciclo invertido), de forma que:

$$\frac{W_{T(O)}}{Q_{1(O)}} > \frac{W_{T(C)}}{Q_{1(C)}} \Rightarrow Q_{1(C)} > Q_{1(O)} \Rightarrow Q_{1(C)} - Q_{1(O)} > 0, \quad (2.4)$$

o que implica num fluxo de calor do reservatório frio para o quente (sem que se realize trabalho sobre a substância de trabalho), o que contraria a segunda lei, logo, qualquer máquina O não poderá ser mais eficiente que a máquina de Carnot. Se a máquina O for de Carnot, chegaremos à conclusão de que os rendimentos são iguais, de forma que há mais uma maneira equivalente de se enunciar a segunda lei:

"Nenhuma máquina é mais eficiente que a máquina de Carnot; todas máquinas de Carnot tem a mesma eficiência."

Pela discussão acima, evidencia-se que as máquinas de Carnot podem ser utilizadas para definir uma escala de temperatura absoluta, ou seja, independente das propriedades termométricas dos materiais envolvidos, já que, para as máquinas de Carnot, a eficiência é independente de propriedades da máquina, sendo unicamente dependente dos calores

envolvidos (e, portanto das temperaturas). Logo podemos definir a temperatura por:

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_C(Q_1, Q_2) = \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.5)$$

Essa escala de temperaturas (chamada escala absoluta de temperatura) coincide com a escala de Kelvin. Se redefinirmos $Q_2 = -Q'_2$ e $Q_1 = Q'_1$ obtemos^e:

$$\frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} = 0. \quad (2.6)$$

Essa equação nos possibilita definir a entropia. Considere um ciclo reversível arbitrário – como o presente na figura 2.5 da próxima página. Cobrindo o ciclo dado no plano PV com diversos pequenos ciclos reversíveis de Carnot operando a temperaturas arbitrariamente próximas, obtemos:

$$\sum_i \frac{Q'_{2i}}{T_{2i}} + \frac{Q'_{1i}}{T_{1i}} = 0 \Rightarrow \sum_n \frac{Q_n}{T_n} = 0. \quad (2.7)$$

Sendo que na primeira soma o índice i refere-se a uma soma sobre cada um dos ciclos e na segunda soma o índice n refere-se a uma soma sobre cada pequena isoterma de cada ciclo. Conforme o número de ciclos de Carnot vai a infinito, temos:

$$\int_R \frac{dQ}{T} = 0, \quad (2.8)$$

como tal expressão vale para qualquer ciclo R , logo dQ/T é um diferencial exato, de forma que definimos a função de estado chamada entropia a partir de:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2.9)$$

Portanto, para processos reversíveis, a primeira lei pode ser expressa por:

$$dU = TdS + \sum_j X_j dx_j. \quad (2.10)$$

sendo que X_j denota as 'forças generalizadas' e x_j denota os deslocamentos generalizados.

^e Note que foi necessário refazer a definição do calor de forma a recuperar o sinal da variável Q , que varia conforme qual parte do ciclo essa sendo percorrida; nossa definição anterior eliminava isso, e seria mais complicado recuperar o sinal do calor de outra forma.

Figura 2.5 – Figura mostrando um ciclo arbitrário sendo aproximado pela soma de vários ciclos de Carnot.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para gases ideais:

$$dU = TdS + PdV. \quad (2.11)$$

Se incluirmos a irreversibilidade obtêm-se a seguinte expressão – para um dado caso arbitrário:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (2.12)$$

sendo que o círculo na integral denota uma integral ao longo de um caminho fechado. A desigualdade denota meramente o fato de que a máquina de Carnot é a mais eficiente das máquinas.

Logo, para um processo arbitrário $T\Delta S \geq \Delta Q = \Delta U + \Delta W$ o que gera, como consequência adicional, a conclusão de que, para um sistema isolado a entropia não pode decrescer: imagine um processo espontâneo no qual o sistema evolua de um ponto A a um

ponto B no espaço termodinâmico. Como o sistema está isolado, $\delta Q = 0$, logo:

$$\int_A^B dS \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow S(B) - S(A) \geq 0. \quad (2.13)$$

Como sistemas isolados costumam tender ao equilíbrio, concluímos que o estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de máxima entropia. Dessa forma concluímos que a segunda lei, para um processo arbitrário nos fornece a desigualdade:

$$TdS \geq \delta Q. \quad (2.14)$$

2.2.3 Máquina de Stirling Clássica

Para processos reversíveis em gases ideais, $\delta Q = TdS$ (S denota a entropia, introduzida ao se definir a segunda lei) e $\delta W = -PdV$.

Existem várias construções de ciclos termodinâmicos idealizados caracterizadas pelos processos que neles ocorrem, e.g.: Ciclo de Carnot (que consiste num ciclo com duas adiabáticas e duas isotermas), Ciclo de Otto (que consiste num ciclo com duas isocóricas e duas adiabáticas), Ciclo de Brayton (que consiste num ciclo com duas adiabáticas e duas isobáricas), Ciclo de Diesel (que consiste num ciclo com uma isobárica, seguida de uma adiabática, seguida de uma isocórica, seguida de uma outra adiabática), Ciclo de Stirling (que consiste num ciclo com duas isotermas e duas isocóricas), entre outros ciclos.

No caso do ciclo de Stirling, cujo ciclo segue, conforme apresentado na figura 2.5:

Figura 2.6 – Gráfico do ciclo de Stirling clássico, com as duas isothermas T e T' (com $T > T'$), com a isoterma de maior temperatura (T) indo do volume V_A até o volume V_B e com a isoterma de menor temperatura (T') indo do volume V_B até o volume V_A .

Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos obter o valor do trabalho total e do calor que entra no ciclo, para um gás ideal, através de:

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = -Nk_B T_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right); \quad (2.15)$$

$$W_{23} = W_{41} = 0; \quad (2.16)$$

$$W_{34} = -Nk_B T_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right). \quad (2.17)$$

Para o gás ideal, a energia interna nas isothermas não varia, de forma que:

$$Q_{12} = -W_{12} > 0; \quad (2.18)$$

$$Q_{34} = -W_{34} > 0. \quad (2.19)$$

Nas isocóricas:

$$Q_{23} = C_V(T_1 - T_2); \quad (2.20)$$

$$Q_{41} = C_V(T_2 - T_1). \quad (2.21)$$

Com:

$$Q_{in} = Q_{12} + Q_{41} = Nk_B T_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + C_V(T_2 - T_1); \quad (2.22)$$

$$W_T = W_{12} + W_{34} = -Nk_B(T_2 - T_1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (2.23)$$

Logo a eficiência é dada por:

$$\eta = -\frac{W_T}{Q_{in}} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 + \frac{C_V(T_2 - T_1)}{Nk_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}} < \eta_C; \quad (2.24)$$

como esperado^f.

Neste trabalho vamos adotar uma implementação da máquina térmica na máquina de Stirling, já que esta possui trechos do ciclo nos quais se realiza trabalho e trechos nos quais isso não ocorre, ou seja, respectivamente, isotermas e isocóricas. As isotermas nos permitirão estudar processos de expansão mais gerais que os que ocorrem no caso quase-estático.

^f Logo vê-se que a eficiência é inferior a de Carnot, mas isso ocorre devido a ausência do 'regenerador' que é um elemento adicional presente nas máquinas de Stirling que faz com que a troca de calor na isocórica não se deva a um contato com o ambiente, mas sim com este elemento de troca de calor que é interno à máquina. Em sua versão ideal, pode, potencialmente, acarretar numa máquina na qual a eficiência é a de Carnot. Nessa tese não vamos utilizar o regenerador.

2.3 'Termodinâmica Quântica'

Para definir os processos que podem ocorrer no regime quântico, é necessário considerar a substância de trabalho e seu hamiltoniano [39, 40, 42, 61]. Num sistema quântico:

$$U = \langle H \rangle = \text{Tr}\{\rho H\}, \quad (2.25)$$

sendo ρ uma matriz densidade arbitrária, H o hamiltoniano do sistema em questão, e U denota a energia média – correspondente a energia interna na Termodinâmica usual. Logo:

$$dU = \text{Tr}\{d\rho H + \rho dH\}, \quad (2.26)$$

sendo $d\rho$ a variação da matriz densidade e dH a variação no hamiltoniano. O primeiro termo representa uma mudança na matriz densidade – o que (em determinado regime), implica na mudança das probabilidades de ocupação dos níveis energéticos. O segundo termo diz respeito à mudança do hamiltoniano, que (em determinado regime) implica na mudança dos autovalores energéticos. Tal regime será explicitado em breve.

A entropia de Von Neumann⁹ é definida por:

$$S = -k_B \text{Tr}\{\rho \ln(\rho)\}, \quad (2.27)$$

de forma que a variação de entropia será:

$$dS = -k_B \text{Tr}\{d\rho \ln(\rho) + \rho d\ln(\rho)\}. \quad (2.28)$$

Como não há fontes ou sumidouros de probabilidade $\text{Tr}\{d\rho\} = 0$, e como para toda matriz densidade $\text{Tr}\{\rho\} = \text{Tr}\{\rho + d\rho\} = 1$:

$$dS = -k_B \text{Tr}\{\ln(\rho) d\rho\}. \quad (2.29)$$

⁹ A entropia de von Neumann não é exatamente igual à termodinâmica no sentido de que a entropia termodinâmica é apenas aditiva, e não subaditiva, como ocorre na entropia de von Neumann. Isso implica no fato de que, basicamente, ao se acoplar dois sistemas, a entropia de von Neumann das partes, ao ser somada, é superior à entropia do todo, sendo que isso ocorre devido à 'destruição' do emaranhamento, que acontece ao se traçar sobre os graus de liberdade do subsistema a ser ignorado.

Se a matriz do operador densidade é inicialmente a canônica, temos:

$$dS = \frac{1}{T} \text{Tr}\{H d\rho\}. \quad (2.30)$$

Se houver apenas um parâmetro externo:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial V} dV. \quad (2.31)$$

Assim, temos:

$$dU = \text{Tr}\{d\rho H + \rho dH\} = TdS + \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV. \quad (2.32)$$

Como para processos reversíveis, $\delta Q = TdS$ e pela primeira lei $dU = \delta Q + \delta W$:

$$\delta Q = \text{Tr}\{d\rho H\}; \quad \delta W = \text{Tr}\{\rho dH\}. \quad (2.33)$$

Evidentemente, para que obtenhamos a expressão (2.30), é necessário estar sob condições de equilíbrio (ou num processo quase-estático). Se H já é diagonal:

$$H = \sum_n E_n |n\rangle\langle n|, \quad (2.34)$$

sob tais condições, ρ será diagonal também, de forma que a energia interna será tal que:

$$U = \langle H \rangle = \text{Tr}\{\rho H\}, \quad (2.35)$$

dado que existe uma distribuição de probabilidades de ocupação de cada um dos n níveis.

Logo:

$$dU = \sum_n E_n dP_n + \sum_n P_n dE_n. \quad (2.36)$$

De forma que:

$$\delta Q = \sum_n E_n dP_n, \quad (2.37)$$

$$\delta W = \sum_n P_n dE_n. \quad (2.38)$$

Tal identificação de δQ e δW faz sentido já que nota-se que o trabalho feito sobre ou pelo sistema pode ser realizado apenas através de uma mudança nas coordenadas generalizadas, o que por sua vez gera uma mudança na distribuição dos níveis de energia.

2.4 Processos na 'Termodinâmica Quântica'

De maneira análoga a que ocorre na Termodinâmica usual, a "termodinâmica quântica" possui processos termodinâmicos que podem ser classificados de acordo com constância em relação a certas variáveis. Tais processos serão reapreciados nesta seção.

2.4.1 Processo adiabático quântico

Com as relações Eq.(2.38) e Eq.(2.37) em mãos, já podemos definir o processo adiabático quântico. Por definição, o processo adiabático se dá quando $\delta Q = 0$. O processo adiabático quântico procede de maneira lenta o suficiente de forma a não alterar a distribuição das populações, ou seja, uma evolução adiabática quântica só ocorre se $dP_n = 0$. Isso nos fornece, a partir de Eq.(2.37):

$$E_n dP_n = 0, \forall n, \Rightarrow \delta Q = \sum_n E_n dP_n = 0. \quad (2.39)$$

Adicionalmente é necessário notar que tal evolução só ocorre às custas da realização de trabalho pelo sistema em questão^h.

^h Tal resultado nos sugere, adicionalmente, que o processo adiabático clássico cumpre apenas a restrição mais fraca $\delta Q = \sum_n E_n dP_n = 0$, sendo que o processo adiabático quântico seria, nesse sentido, um caso particular do processo adiabático clássico.

2.4.2 Observação sobre a Temperatura em "Termodinâmica Quântica"

Antes de introduzir os outros processos termodinâmicos, é preciso que comente-se algo acerca da definição de temperatura, na "termodinâmica quântica". Podemos definir a temperatura na "termodinâmica quântica" de maneira análoga à temperatura efetiva de sistemas de dois níveis [40]. Para quaisquer sistemas de dois níveis $\{|g\rangle, |e\rangle\}$, cujas energias são E_g e E_e , respectivamente, definindo $\Delta_E = E_e - E_g$, e cujas probabilidades de ocupação respectivas P_g e P_e sejam conhecidas, é possível definir a temperatura efetiva:

$$T_{eff} = \frac{1}{k_B \beta_{eff}} = \frac{\Delta_E}{k_B} \left(\ln \left(\frac{P_g}{P_e} \right) \right)^{-1} \quad (2.40)$$

até para situações de não-equilíbrio – como, por exemplo, inversão de população (que dá origem à famosa temperatura negativa)ⁱ.

Tal definição é meramente proveniente da constatação de que um sistema de dois níveis sob equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T terá suas probabilidades de ocupação obedecendo a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{P_e}{P_g} = e^{-\beta \Delta_E}. \quad (2.41)$$

Não é diretamente possível generalizar tal conceito – que implicaria em obter uma única temperatura efetiva – para um sistema de três níveis ($\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$), cujas probabilidades de ocupação são P_a , P_b e P_c e cujas energias são E_a , E_b e E_c), mas, ainda nesse caso, é possível definir uma única temperatura efetiva se:

$$\frac{1}{\Delta_{ab}} \left(\ln \left(\frac{P_a}{P_b} \right) \right) = \frac{1}{\Delta_{bc}} \left(\ln \left(\frac{P_b}{P_c} \right) \right), \quad (2.42)$$

com $\Delta_{ab} = E_b - E_a$ e com $\Delta_{bc} = E_c - E_b$; devido a essa igualdade, a definição de temperatura efetiva será similar à definição para o caso de dois níveis, para quaisquer pares de níveis distintos do sistema de três níveis.

ⁱ Agora que temos uma definição de temperatura para um sistema quântico, cabe um comentário sobre a lei zero da termodinâmica, na "Termodinâmica Quântica": ela é parecida com a lei zero clássica. O que acontece no contato de dois sistemas a temperaturas diferentes é o que chamamos de transferência de calor, via troca de excitação (energia) entre os sistemas. Se ela ocorre sob o contato, então os dois sistemas não estão a mesma temperatura; caso contrário os dois sistemas possuem a mesma temperatura.

Claramente, entretanto, se tal igualdade não for satisfeita, não será possível definir uma única temperatura efetiva, e, no caso de três níveis, quaisquer pares de níveis de energia terão temperaturas efetivas distintas.

2.4.3 Processo isotérmico quântico

No processo isotérmico quântico, a substância de trabalho (que pode ser, por exemplo, uma única partícula sob um determinado potencial) é posta em contato com um reservatório térmico a temperatura T constante ao longo de todo o processo. Para realizar trabalho, a substância de trabalho deve absorver calor proveniente do reservatório. Caso o sistema de interesse realize um processo que não é quase-estático, tal sistema não pode ser caracterizado por uma temperatura. Note que, como ocorre também para a Termodinâmica usual, o sistema de interesse só possui a temperatura T como característica dele se esse realiza um processo quase-estático; logo, para um processo isotérmico **quase-estático**, a temperatura efetiva deve ser constante, de forma que, para quaisquer pares de níveis energéticos vale a relação:

$$T_{eff} = \frac{1}{k_B \beta_{eff}} = \frac{E_m^c - E_n^c}{k_B} \left(\ln \left(\frac{P_n^c}{P_m^c} \right) \right)^{-1} = \frac{E_m^f - E_n^f}{k_B} \left(\ln \left(\frac{P_n^f}{P_m^f} \right) \right)^{-1}; \quad (2.43)$$

com P_j^c denotando a população do j -ésimo nível no começo do processo (sendo que partimos da condição na qual o sistema de interesse está termalizado com o reservatório, inicialmente, ou seja, inicialmente as probabilidades de ocupação de cada autoestado satisfazem a distribuição de Boltzmann, já que estamos supondo, nesse trecho, um processo quase-estático), enquanto que P_j^f denota a população do j -ésimo nível no final do processo, sendo que n e m são escolhidos de forma que $E_n^c < E_m^c$ e $E_n^f < E_m^f$.

2.4.4 Processo isocórico quântico

O processo isocórico quântico possui propriedades similares ao processo isocórico clássico. Em tal processo a substância de trabalho é posta em contato com um reservatório térmico para termalizar-se, portanto só absorve calor, sem realizar trabalho. Em tal processo as populações do sistema de interesse (portanto, a entropia) mudam até que se atinja o equilíbrio térmico com o banho. Quando isso ocorre o sistema se termaliza com relação ao reservatório, a troca de calor cessa e as probabilidades de ocupação de cada autoestado satisfazem a distribuição de Boltzmann.

2.4.5 Processo isobárico quântico

Para definir o processo isobárico quântico é necessário que seja possível uma força generalizada que deve ser constante durante o processo. Na Ref.[41] define-se o processo isobárico quântico no caso de uma evolução quase-estática, ou seja, durante todo processo o operador densidade é dado por:

$$\rho = \sum_n P_n |n\rangle\langle n|, \quad (2.44)$$

na base dos autoestados do hamiltoniano ^j $H = \sum_n E_n |n\rangle\langle n|$, sendo P_n a probabilidade de ocupação do n -ésimo autoestado. Na Termodinâmica clássica, a primeira lei pode ser expressa por:

$$dU = dQ + dW = TdS + \sum_n Y_n dy_n, \quad (2.45)$$

sendo que T e S referem-se a temperatura e entropia termodinâmicas, Y_n é uma força generalizada e dy_n é o deslocamento generalizado da coordenada generalizada y_n . Logo

^j A necessidade de se possuir um processo quase-estático vem da forma de p : tal operador densidade vale apenas no caso em que já se atingiu o equilíbrio

k:

$$Y_n = -\frac{dW}{dy_n}. \quad (2.46)$$

Devido a tal definição e a Eq.(2.38), define-se, analogamente, a força – no caso de um sistema unidimensional, a força é o análogo a pressão no caso tridimensional – para um sistema no regime da "termodinâmica quântica":

$$F = -\frac{dW}{dL} = -\sum_n P_n \frac{dE_n}{dL}, \quad (2.47)$$

com L a coordenada generalizada correspondente a força generalizada F . No regime quase-estático, o sistema estará em equilíbrio térmico com o banho a uma temperatura $T(L)$ que dependerá do deslocamento generalizado L , de forma que, a distribuição de Gibbs nos dá $P_n = e^{-\beta E_n}/Z$, com $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$, de forma que, para o 'processo isocórico' unidimensional:

$$F(\beta(L), L) = -\sum_n \frac{e^{-\beta(L)E_n(L)}}{Z(L)} \frac{dE_n}{dL} = cte. \quad (2.48)$$

Note que para realizar tal processo é necessário, portanto, conhecer o efeito espectral de se realizar um deslocamento generalizado sobre o sistema; adicionalmente, note que para que se efetue tal processo, é necessário que cada sistema cumpra uma evolução em sua temperatura $\beta(L)$ ^l.

^k Veja que se a coordenada generalizada fosse o volume – no caso do gás ideal, por exemplo, teríamos:

$$P = -\frac{dW}{dV}$$

^l Apesar disso, a definição do processo isobárico através de tal expressão parece ser delicada, já que não há superposição e interferência quânticas. Será que há alguma maneira de se utilizar a expressão (2.47) para se definir um processo isobárico com as características quânticas num contexto fora de equilíbrio?

2.5 Equação Mestra

O hamiltoniano de um sistema que se subdivide em dois subsistemas (em nosso caso um sistema de interesse e um reservatório), pode ser descrito por [62]:

$$H = H_S + H_R + H_{int}. \quad (2.49)$$

No qual H_S representa os graus de liberdade do sistema, H_R representa os graus de liberdade do reservatório e H_{int} representa os graus de liberdade do sistema que interagem com os graus de liberdade do reservatório – mediados por uma determinada interação. Descrever o sistema total consistirá em simplesmente utilizar H como um hamiltoniano total na equação de Schrödinger para o $|\psi\rangle$ do sistema composto. Obviamente, a evolução do sistema composto é determinística e unitária, o que nos permite associar um vetor de estado ao estado do sistema composto. O efeito colateral de se optar por descrever a dinâmica do subsistema de interesse, portanto, é o de não ser possível (em geral) a utilização do vetor de onda para prever a dinâmica do subsistema de interesse, já que este será descrito de maneira estatística pelos possíveis vetores de estado desse. Para contabilizar tal interferência que o reservatório faz sobre o sistema de interesse utiliza-se o operador densidade (que denota um ensemble estatístico de estados puros).

2.5.1 Equação Mestra para o oscilador harmônico

Consideremos um sistema[62] cujo hamiltoniano seja dado por (com $\hbar = 1$):

$$H = \omega_0 a^\dagger a + \sum_j \omega_j b_j^\dagger b_j + \sum_j g_j (a b_j^\dagger + a^\dagger b_j). \quad (2.50)$$

Com:

$$H_0 = \omega_0 a^\dagger a + \sum_j \omega_j b_j^\dagger b_j, \quad (2.51)$$

$$V = \sum_j g_j (a b_j^\dagger + a^\dagger b_j), \quad (2.52)$$

sendo, respectivamente, a e $a^\dagger$ o operador de destruição e criação do sistema de interesse ^m, que no caso é um oscilador harmônico; b_j e $b_j^\dagger$ o operador de destruição e criação do j -ésimo grau de liberdade do reservatório, g_j é o acoplamento entre o j -ésimo grau de liberdade do reservatório e o sistema de interesse, ω_j é a frequência do j -ésimo grau de liberdade do reservatório. Realizaremos um cálculo com um caráter geral, até ter que introduzir explicitamente $V_I(t)$ nas expressões – o que ocorrerá após a Eq.(2.61).

O operador densidade total (sistema + reservatório) na representação de Schrödinger, satisfará, em geral, a equação diferencial:

$$\frac{d\rho_T(t)}{dt} = -i[H, \rho_T(t)]. \quad (2.53)$$

Na representação de interação, se definirmos $H_0 = H_S + H_R$, temos a operação unitária:

$$U_0(t) = e^{-iH_0 t}. \quad (2.54)$$

Que define, na representação de interação, a equação de movimento:

$$\frac{d\rho_T^I(t)}{dt} = -i[V_I(t), \rho_T^I(t)], \quad (2.55)$$

sendo $\rho_T^I(t) = U_0^\dagger(t) \rho_T(t) U_0(t)$ e $V_I(t) = U_0^\dagger(t) V(t) U_0(t)$. Integrando, temos:

$$\rho_T^I(t) = \rho_T^I(0) - i \int_0^t dt' [V_I(t'), \rho_T^I(t')]. \quad (2.56)$$

Usando Eq.(2.56) na Eq.(2.55), obtemos:

$$\frac{d\rho_T^I(t)}{dt} = -i[V_I(t), \rho_T^I(0)] - \int_0^t dt' [V_I(t), [V_I(t'), \rho_T^I(t')]]. \quad (2.57)$$

^m Não é necessário que o sistema seja um oscilador harmônico sempre. Nosso sistema de interesse será, mas poderíamos ter um átomo ou conjunto de átomos como sistema de interesse.

De forma que, ao traçar sobre os graus de liberdade do ambiente, nos dá:

$$\frac{d\rho_S^l(t)}{dt} = -iTr_R\{[V_I(t), \rho_T^l(0)]\} - \int_0^t dt' Tr_R\{[V_I(t), [V_I(t'), \rho_T^l(t')]]\}. \quad (2.58)$$

Inicialmente, suponhamos que o sistema e o reservatório estejam inicialmente descorrelacionados, i. e., $\rho_T^l(0) = \rho_S^l(0) \otimes \rho_R^l(0)$. Supondo que $Tr_R\{[V_I(t), \rho_T^l(0)]\} = 0$, temos:

$$\frac{d\rho_S^l(t)}{dt} = - \int_0^t dt' Tr_R\{[V_I(t), [V_I(t'), \rho_T^l(t')]]\}. \quad (2.59)$$

Considerando que V possui um acoplamento muito mais fraco que os termos livres do hamiltoniano – ou seja, o acoplamento do sistema com o reservatório é fraco –, podemos pressupor que o operador densidade reduzido do reservatório não é afetado significativamente pela interação, de forma que:

$$\rho_T^l(t) \approx \rho_S^l(t) \otimes \rho_R^l(0). \quad (2.60)$$

Dessa forma a equação mestra nos fornece:

$$\frac{d\rho_S^l(t)}{dt} = - \int_0^t dt' Tr_R\{[V_I(t), [V_I(t'), \rho_S^l(t') \otimes \rho_R^l(0)]]\}. \quad (2.61)$$

Consideremos, como já anteriormente explicitado, o caso de um oscilador harmônico amortecido simples, no qual:

$$V_I(t) = \hbar(a^\dagger \Gamma(t)e^{i\omega_0 t} + a \Gamma^\dagger(t)e^{-i\omega_0 t}), \quad (2.62)$$

na qual:

$$\Gamma(t) = \sum_j g_j b_j e^{i\omega_j t}, \quad (2.63)$$

com:

$$[b_j, b_k^\dagger] = \delta_{jk}. \quad (2.64)$$

Logo, com tal $V_I(t)$, a equação mestra gerará as seguintes integrais – que constituem

a Eq.(2.61):

$$I_1 = \int_0^t dt_1 \langle \Gamma(t) \Gamma(t_1) \rangle e^{i\omega_0(t+t_1)}; \quad (2.65)$$

$$I_2 = \int_0^t dt_1 \langle \Gamma(t)^\dagger \Gamma(t_1)^\dagger \rangle e^{-i\omega_0(t+t_1)}; \quad (2.66)$$

$$I_3 = \int_0^t dt_1 \langle \Gamma(t) \Gamma(t_1)^\dagger \rangle e^{i\omega_0(t-t_1)}; \quad (2.67)$$

$$I_4 = \int_0^t dt_1 \langle \Gamma(t)^\dagger \Gamma(t_1) \rangle e^{-i\omega_0(t-t_1)}. \quad (2.68)$$

Daqui em diante só efeturei, como exemplo, uma das integrais, sendo que as outras integrais são imediatamente análogas. Usando a definição de $\Gamma(t)$, temos:

$$I_1 = \int_0^t dt_1 \sum_{l,j} g_l g_j \langle b_l b_j \rangle e^{-i(\omega_l t + \omega_j t_1)} e^{i\omega_0(t+t_1)}, \quad (2.69)$$

passando para o contínuo, temos:

$$I_1 = \int_0^t dt_1 \int_0^\infty \frac{d\omega_1}{2\pi} \rho(\omega_1) \int_0^\infty \frac{d\omega_2}{2\pi} \rho(\omega_2) g(\omega_1) g(\omega_2) \langle b(\omega_1) b(\omega_2) \rangle_R e^{-i(\omega_1 t + \omega_2 t_1)} e^{i\omega_0(t+t_1)}, \quad (2.70)$$

na qual $\rho(\omega)$ é a densidade de estados.

Para banhos térmicos $\langle b(\omega_1) b(\omega_2) \rangle_R = 0$, entretanto alguns reservatórios especiais - como os reservatórios comprimidos possuem esse tipo de correlação não nula. A fim de incluí-los, admitamos:

$$\langle b(\omega_1) b(\omega_2) \rangle = 2\pi M(\omega_1) \delta(2\omega_0 - \omega_1 - \omega_2), \quad (2.71)$$

que corresponde a um estado de vácuo comprimido multimodal com uma frequência "carrier" igual à frequência de ressonância da cavidade, o que fornece, com a mudança de variável $\omega = \omega_1$:

$$I_1 = \int_0^t dt_1 \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \rho(\omega) \rho(2\omega_0 - \omega) g(\omega) g(2\omega_0 - \omega) M(\omega) e^{i(\omega_0 - \omega)(t-t_1)}, \quad (2.72)$$

se $\tau = t - t_1$, temos:

$$I_1 = \int_0^t d\tau \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \rho(\omega) \rho(2\omega_0 - \omega) g(\omega) g(2\omega_0 - \omega) M(\omega) e^{i(\omega_0 - \omega)\tau}. \quad (2.73)$$

Agora faremos a aproximação de Markov assumindo $\rho(\omega)$, $g(\omega)$ e $M(\omega)$ são funções que variam lentamente em torno de $\omega = \omega_0$, com ω_0 uma frequência alta. Se $\epsilon = \omega - \omega_0$, e assumindo simetria em relação a ω_0 temos:

$$I_1 \approx \int_0^\infty d\tau \int_{-\omega_0(\rightarrow -\infty)}^\infty \frac{d\epsilon}{2\pi} \rho^2(\epsilon + \omega_0) g^2(\epsilon + \omega_0) M(\epsilon + \omega_0) e^{i\epsilon\tau}, \quad (2.74)$$

sendo a extensão do limite inferior de integração justificável, já que ω_0 encontra-se longe da região de contribuição da integral - justifica-se de maneira similar a extensão da integral temporal para ∞ . Efetuando a integração temporal:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{d\epsilon}{2\pi} \rho^2(\epsilon + \omega_0) g^2(\epsilon + \omega_0) M(\epsilon + \omega_0) \left[\pi\delta(\epsilon) - i\mathcal{P} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \right], \quad (2.75)$$

com:

$$\int_0^\infty d\tau e^{\pm i\epsilon\tau} = \left[\pi\delta(\epsilon) - i\mathcal{P} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \right], \quad (2.76)$$

sendo $\mathcal{P}$ o valor principal de Cauchy, que é definido por:

$$\mathcal{P} \int_{-a}^b \frac{f(\omega)d\omega}{\omega} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_{-a}^{-\epsilon} \frac{f(\omega)d\omega}{\omega} + \int_{\epsilon}^b \frac{f(\omega)d\omega}{\omega} \right\}. \quad (2.77)$$

O termo referente ao valor principal origina um pequeno deslocamento na frequência do oscilador. Há um termo semelhante a este nas outras integrais, também; tais termos serão desprezados. Se definirmos a taxa de decaimento por:

$$\gamma \equiv \rho^2(\omega_0) g^2(\omega_0), \quad (2.78)$$

Obtemos:

$$I_1 = \frac{\gamma}{2} M(\omega_0). \quad (2.79)$$

Procedimentos análogos ao realizado para I_1 levam aos resultados das outras integrais;

tais resultados são como segue:

$$I_2 = \frac{\gamma}{2} M^*(\omega_0), \quad (2.80)$$

$$I_3 = \frac{\gamma}{2} [N(\omega_0) + 1], \quad (2.81)$$

$$I_4 = \frac{\gamma}{2} N(\omega_0). \quad (2.82)$$

Nesta expressão $N(\omega)$ é definido por:

$$\langle b^\dagger(\omega) b(\omega') \rangle = 2\pi N(\omega) \delta(\omega - \omega'). \quad (2.83)$$

Substituindo tais expressões na Eq.(2.61) implica na seguinte equação mestra:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & \frac{\gamma}{2} (N+1) (2a\rho a^\dagger - \rho a^\dagger a - a^\dagger a \rho) + \frac{\gamma}{2} N (2a^\dagger \rho a - \rho a a^\dagger - a a^\dagger \rho) \\ & + \frac{\gamma}{2} M (2a^\dagger \rho a^\dagger - \rho a^\dagger a^\dagger - a^\dagger a^\dagger \rho) + \frac{\gamma}{2} M^* (2a\rho a - \rho a a - a a \rho). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Se o banho está em equilíbrio térmico a temperatura T & $M = 0$, ou seja, o reservatório não é comprimido, temos:

$$N(\omega_0) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}. \quad (2.85)$$

Por conseguinte, temos a seguinte equação mestra:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\gamma}{2} (N+1) (2a\rho a^\dagger - \rho a^\dagger a - a^\dagger a \rho) + \frac{\gamma}{2} N (2a^\dagger \rho a - \rho a a^\dagger - a a^\dagger \rho). \quad (2.86)$$

O estado de equilíbrio de tal equação é dado por:

$$\rho_{eq} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/k_B T} e^{-\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) |n\rangle \langle n|, \quad (2.87)$$

que é o operador densidade de um oscilador harmônico em contato com um reservatório a temperatura constante T .

2.5.2 Engenharia de reservatório em eletrodinâmica de cavidade

Finalmente, mostraremos como engenheirar um reservatório térmico, no âmbito da eletrodinâmica de cavidades [63], e, para tal finalidade, consideremos um modelo no qual as excitações (fótons) dos modos normais do oscilador harmônico podem ficar na cavidade (efetivamente) para sempre – apesar de na realidade, os modos normais da cavidade possuírem um tempo de vida finito. Para efetuar esta engenharia de reservatório, utilizamos átomos de dois níveis (previamente preparados), cuja separação dos níveis de energia é $\hbar\omega_0$. Essas partículas vão passar (no máximo uma por vez) por uma cavidade (de comprimento L), de forma a interagir com os modos vibracionais da cavidade – ganhando ou perdendo energia para esta, a depender de seu preparo. Cada átomo tem uma velocidade v , e leva, portanto, um tempo $\tau = L/v$ para passar pela cavidade.

A interação do sistema átomo-fóton é governada pelo operador hamiltoniano (utilizando $\hbar = 1$):

$$H = \omega a^\dagger a + \omega_0 \sigma^\dagger \sigma + g (\sigma a^\dagger + \sigma^\dagger a), \quad (2.88)$$

na qual ω frequência de oscilação dos modos da cavidade, ω_0 frequência de oscilação do grau de liberdade eletrônico do íon e g a frequência de Rabi, que determina a força de acoplamento entre o grau de liberdade da cavidade com o grau de liberdade do átomo, σ e $\sigma^\dagger$ são (respectivamente) os operadores de criação de destruição de excitação do grau de liberdade eletrônico e a e $a^\dagger$ são (respectivamente) os operadores de criação de destruição de excitação do grau de liberdade do modo da cavidade.

Por ρ_t denotaremos o operador densidade que descreve o sistema total (átomo + cavidade), em função das variáveis dinâmicas $a^\dagger, a, \sigma^\dagger, \sigma$. Suponha que t é o instante no qual um átomo entra na cavidade e $t + \tau$ é o instante no qual o mesmo átomo emerge da cavidade – sempre observando que nunca haja (simultaneamente) dois átomos dentro da cavidade. Assim:

$$\rho_{t+\tau} = e^{-iH_{int}\tau} \rho_t e^{iH_{int}\tau}, \quad (2.89)$$

sendo H_{int} o hamiltoniano de interação da Eq. (2.88), caracterizado por:

$$H_{int} = \frac{g^2}{\delta} (a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger). \quad (2.90)$$

Para resolver a Eq. (2.89) utiliza-se a fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff, no regime $\tau g^2/\delta \ll 1$, ou seja, a força de acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais é muito menor que o inverso do tempo de passagem do átomo na cavidade, $\tau = L/v$, resultando em:

$$\rho(t + \tau) = \rho(t) + i\tau [H_{int}, \rho_\tau] + (i\tau)^2 [H_{int}, [H_{int}, \rho_\tau]]. \quad (2.91)$$

Usando a Eq.(2.90) na Eq.(2.91), segue:

$$\begin{aligned} \rho(t + \tau) - \rho(t) &= i\Omega\tau [(a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger), \rho(t)] \\ &+ \frac{(i\Omega\tau)^2}{2} [(a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger), [(a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger), \rho(t)]] , \end{aligned} \quad (2.92)$$

com $\Omega = g^2/\delta$.

Admitamos que a partícula é preparada numa mistura estatística dos estados excitado e fundamental antes do átomo passar pela cavidade, $\rho_{\text{átomo}} = (P_{gg} |g\rangle\langle g| + P_{ee} |e\rangle\langle e|)$. Agora calculamos o traço sobre o subespaço eletrônico do átomo no operador densidade:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\text{átomo}} [\rho(t + \tau)] &= \rho_{vib}(t) + \frac{(iP_{ee}\Omega\tau)^2}{2} [a a^\dagger \rho_{vib}(t) + \rho_{vib}(t) a a^\dagger - 2a^\dagger \rho_{vib}(t) a] \\ &+ \frac{(iP_{gg}\Omega\tau)^2}{2} [a^\dagger a \rho_{vib}(t) + \rho_{vib}(t) a^\dagger a - 2a \rho_{vib}(t) a^\dagger] , \end{aligned} \quad (2.93)$$

Logo, multiplicando os dois lados da Eq. (2.93) por r (taxa de passagem do átomo pela cavidade ⁿ), obtemos:

ⁿ Que no caso da engenharia no contexto dos íons aprisionados será realizado através de vários 'pulsos' de interação entre o laser e o átomo

$$\begin{aligned}
r(\rho_{vib}(t + \tau) - \rho_{vib}(t)) &= r \frac{(iP_{ee}\Omega\tau)^2}{2} [aa^\dagger \rho_{vib}(t) + \rho_{vib}(t)aa^\dagger - 2a^\dagger \rho_{vib}(t)a] \\
&+ r \frac{(iP_{gg}\Omega\tau)^2}{2} [a^\dagger a \rho_{vib}(t) + \rho_{vib}(t)a^\dagger a - 2a \rho_{vib}(t)a^\dagger].
\end{aligned} \tag{2.94}$$

Portanto, obtemos a forma de Lindblad que simula o meio ambiente:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} &= \frac{\Gamma_{eng}}{2} \bar{n} [2a^\dagger \rho_{vib}(t)a - aa^\dagger \rho_{vib}(t) - \rho_{vib}(t)aa^\dagger] \\
&+ \frac{\Gamma_{eng}}{2} (\bar{n} + 1) [2a \rho_{vib}(t)a^\dagger - a^\dagger a \rho_{vib}(t) - \rho_{vib}(t)a^\dagger a].
\end{aligned} \tag{2.95}$$

Voltando para representação de Schrödinger:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_{vib}(t)}{dt} &= -i[\omega a^\dagger a, \rho] + \frac{\Gamma_{eng}}{2} \bar{n} [2a^\dagger \rho_{vib}(t)a - aa^\dagger \rho_{vib}(t) - \rho_{vib}(t)aa^\dagger] \\
&+ \frac{\Gamma_{eng}}{2} (\bar{n} + 1) [2a \rho_{vib}(t)a^\dagger - a^\dagger a \rho_{vib}(t) - \rho_{vib}(t)a^\dagger a].
\end{aligned} \tag{2.96}$$

2.6 Armadilhas iônicas

Um dos importantes sistemas experimentais propostos para a implementação da computação quântica é a cadeia de íons [17], que consiste numa linha ou cadeia de íons (interagindo entre si via forças coulombicas) numa armadilha linear de radiofrequência, com tal cadeia suficientemente fria de forma a permitir que o movimento vibracional esteja no regime quântico. Sua utilização para a computação quântica está ligada ao alto grau de controle sobre as interações entre os íons da cadeia e os modos vibracionais dela. Tal controle possibilita, por exemplo, a construção de portas lógicas que efetuem operações envolvendo (exclusivamente) dois ou mais qubits (que nada mais são do que os níveis eletrônicos – também chamados de níveis internos – do íon). Efetuam-se operações lógicas em tal sistema por intermédio de lasers que acoplam quanticamente determinados graus

de liberdade da cadeia.

No que concerne a este trabalho, o aspecto mais importante do sistema de cadeias iônicas é como explorar as interações geradas em tais cadeias de forma a obter os termos do hamiltoniano possibilitem efetuar o ciclo termodinâmico.

Figura 2.7 – Figura que mostra uma das maneiras de se implementar os íons aprisionados, com uma imagem da detecção destes e ao lado um esquema com os níveis de energia, tanto da parte vibracional, quanto dos graus de liberdade eletrônicos de cada íon. No esquema da figura aparecem o acoplamento do laser Ω , a taxa de decaimento do íon γ e a diferença de freqüência entre dois níveis dos graus vibracionais. Na figura também aparecem as transições possíveis para uma determinada preparação atômica (e para um determinado potencial de interação).

Fonte: Blatt[64]

Consideremos uma cadeia de N íons idênticos numa armadilha na qual há confinamento forte nas direções y e z , mas fraco confinamento na direção x . Com os íons indexados da esquerda para a direita em ordem crescente, denota-se a posição do m -ésimo íon por $x_m(t)$. O movimento de cada íon será influenciado por um potencial harmônico confinante superposto às interações de Coulomb que os íons exercem uns nos outros. Em tal sistema a energia potencial da cadeia é expressa por:

$$V(x_1, x_2, \dots) \equiv V = \sum_{m=1}^N \frac{Mv^2 x_m(t)^2}{2} + \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^N \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|x_n(t) - x_m(t)|}, \quad (2.97)$$

sendo M a massa de cada íon, e a carga do elétron, Z o grau de ionização dos íons, ϵ_0 a permissividade do vácuo e v a freqüência da armadilha, que caracteriza a força do confinamento do potencial da armadilha na direção axial. Se os íons estiverem suficientemente confinados de forma a podermos assumir que suas posições são descritas, aproximadamente, por $x_m(t) = x_m^{(0)}(t) + q_m(t)$ sendo $x_m^{(0)}(t)$ as posições de equilíbrio de cada um dos N

íons (ou, em outras palavras, as posições de equilíbrio do m -ésimo íon) e $q_m(t)$ um deslocamento relativo à posição de equilíbrio (necessariamente pequeno em relação à distância interiônica, para que tal expressão seja consistente). A posição de equilíbrio de cada íon é dada nos pontos nos quais a força sofrida pelo íon em tal posição é nula, ou seja:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_m} \right) \Big|_{x_m=x_m^{(0)}} = 0. \quad (2.98)$$

Se definirmos a escala de comprimento l :

$$l^3 = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 M v^2}, \quad (2.99)$$

podemos escrever a condição de equilíbrio em termos da variável adimensional $u_m = x_m/l$, o que nos dá [17]:

$$u_m - \sum_{n=1}^{m-1} \frac{1}{(u_m - u_n)^2} + \sum_{n=m+1}^N \frac{1}{(u_m - u_n)^2} = 0. \quad (2.100)$$

Ao resolver numericamente o conjunto das N equações, encontram-se as posições de equilíbrio dos N íons; tais posições possuem algumas propriedades que não serão aqui discutidas.

Ao se descrever o sistema pelas posições de equilíbrio e pelos deslocamentos, vemos que as equações de movimento são dadas pela seguinte expressão:

$$L = \frac{M}{2} \sum_{m=1}^N (\dot{q}_m)^2 - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N q_n q_m \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_n \partial x_m} \right)_0 = \frac{M}{2} \left[\sum_{n=1}^N (q_n)^2 - v^2 \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N A_{nm} q_n q_m \right], \quad (2.101)$$

sendo que 0 denota o cálculo da derivada dupla entorno de $x_n = x_m = 0$, e negligenciamos termos dos deslocamentos de ordem maior ou igual a cúbica. Nessa expressão, obtêm-se:

$$A_{nm} = \begin{cases} 1 + 2 \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq m}}^N \frac{1}{|u_m - u_p|^3} & \text{if } n = m \\ \frac{-2}{|u_m - u_p|^3} & \text{if } n \neq m \end{cases}, \quad (2.102)$$

tal matriz, quando diagonalizada, fornece os modos normais da cadeia de íons. Se $b_n^{(p)}$ for a n -ésima coordenada do p -ésimo (com $p = 1, 2, \dots, N$) autovetor na base dos x_n temos

a relação de autovetores e autovalores:

$$\sum_{n=1}^N A_{nm} b_n^{(p)} = \mu_p b_m^{(p)}, \quad (2.103)$$

sendo que $\mu_p \geq 0$ denota o autovalor. Algumas propriedades de $b_n^{(p)}$ seguem:

$$\sum_{p=1}^N b_n^{(p)} b_m^{(p)} = \delta_{nm}, \quad (2.104)$$

$$\sum_{n=1}^N b_n^{(p)} b_n^{(q)} = \delta_{pq}, \quad (2.105)$$

sendo que pode ser mostrado que o primeiro autovetor (o de menor autovalor) será, para qualquer N :

$$b^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \{1, 1, 1, \dots, 1\}, \quad \mu_1 = 1. \quad (2.106)$$

Dessa forma, os modos normais do movimento iônico são definidos pela fórmula:

$$Q_p(t) = \sum_{m=1}^N b_m^{(p)} q_m(t). \quad (2.107)$$

sendo que o vetor $Q_p(t)$ é dado pela soma sobre todos íons do deslocamento de cada íon $q_m(t)$.

Portanto, usando uma das propriedades previamente citadas:

$$q_n(t) = \sum_{p=1}^N b_n^{(p)} Q_p(t). \quad (2.108)$$

Logo, L expressa-se em termos dos modos normais:

$$L = \frac{M}{2} \left[\sum_{p=1}^N (\dot{Q}_p)^2 - v_p^2 (Q_p)^2 \right], \quad (2.109)$$

na qual $v_p = \sqrt{\mu_p} \nu$ é a frequência do p -ésimo modo. Dessa forma, nota-se que os modos normais são desacoplados. Consequentemente, $P_p = M \dot{Q}_p$, de forma que obtem-se o

hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{p=1}^N P_p^2 + \frac{M}{2} \nu_p^2 (Q_p)^2. \quad (2.110)$$

O movimento quântico dos íons pode ser considerado através da utilização dos operadores:

$$Q_p \rightarrow \hat{Q}_p = i\sqrt{\frac{\hbar}{2M\nu_p}}(\hat{a}_p - \hat{a}_p^\dagger), \quad (2.111)$$

$$P_p \rightarrow \hat{P}_p = \sqrt{\frac{\hbar M \nu_p}{2}}(\hat{a}_p + \hat{a}_p^\dagger), \quad (2.112)$$

sendo que $[\hat{Q}_p, \hat{P}_q] = i\hbar\delta_{pq}$ e $[\hat{a}_p, \hat{a}_q^\dagger] = \delta_{pq}$. Logo, na representação de interação, o operador de deslocamento em relação à posição de equilíbrio do m-ésimo íon é dado por:

$$\hat{q}_m(t) = \sum_{p=1}^N b_m^{(p)} \hat{Q}_p(t) = i\sqrt{\frac{\hbar}{2M\nu N}} \sum_{p=1}^N s_m^{(p)} (\hat{a}_p e^{-i\nu_p t} - \hat{a}_p^\dagger e^{i\nu_p t}), \quad (2.113)$$

sendo $s_m^{(p)}$ a constante de acoplamento, definida por:

$$s_m^{(p)} = \frac{\sqrt{N} b_m^{(p)}}{\mu_p^{1/4}}. \quad (2.114)$$

Agora consideraremos a interação do campo laser com os íons aprisionados. Claramente levaremos em conta tanto os graus de liberdade vibracionais como os graus de liberdade eletrônicos, já que o laser intermedia o acoplamento mútuo entre tais graus de liberdade. Os hamiltonianos de interação – na representação de interação – entre laser e íon para o dipolo e o quadrupolo elétrico do m-ésimo íon localizado na posição x_m são:

$$\hat{H}_l^{(E_1)} = ie \sum_{MN} \omega_{MN} |N\rangle \langle M| \langle N | \hat{r}_i | M \rangle A_l(x_m, t) e^{i\omega_{MN} t}, \quad (2.115)$$

$$\hat{H}_l^{(E_2)} = \frac{ie}{2} \sum_{MN} \omega_{MN} |N\rangle \langle M| \langle N | \hat{r}_i \hat{r}_j | M \rangle \partial_l A_j(x_m, t) e^{i\omega_{MN} t}, \quad (2.116)$$

na qual $A_j(x, t)$ é a j-ésima componente do potencial vetor do campo laser, ∂_l denota diferenciação em relação a l-ésima direção e soma-se caso os índices se repitam ($l, j = x, y, z$); $\hat{r}_l$ é a l-ésima componente do operador posição para o elétron de valência do íon;

$\{|N\rangle\}$ é o conjunto de todos autoestados do íon não perturbado e a frequência de transição atômica $\omega_{MN} = \omega_M - \omega_N$ na qual o N-ésimo estado possui energia $\hbar\omega_N$, e o subscrito m é referente ao m-ésimo íon ao qual endereça-se o laser.

O potencial vetor é expresso por uma onda propagante na direção especificada pelo vetor $\vec{n}$:

$$A_l(x_m, t) = -\epsilon_i \frac{E}{i\omega} e^{ik\cos(\theta)\hat{q}_m(t)} e^{i\omega t} e^{-i\varphi} + c.c., \quad (2.117)$$

$$\partial_l A_j(x_m, t) = -n_i \epsilon_j \frac{E}{c} e^{ik\cos(\theta)\hat{q}_m(t)} e^{i\omega t} e^{-i\varphi} + c.c., \quad (2.118)$$

na qual E é a amplitude do campo elétrico, ω é a frequência do laser, $\vec{\epsilon}$ é o vetor de polarização e $k = \omega/c$ é o número de onda. Se restringirmos nossas considerações para apenas dois estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ (na representação de interação), teremos:

$$\hat{H}_l^{(E_1)} = \hbar\Omega_0^{(E_1)} e^{ik\cos(\theta)\hat{q}_m(t)} e^{i\delta t - i\varphi} |1\rangle\langle 2| + h.c., \quad (2.119)$$

$$\hat{H}_l^{(E_2)} = i\hbar\Omega_0^{(E_2)} e^{ik\cos(\theta)\hat{q}_m(t)} e^{i\delta t - i\varphi} |1\rangle\langle 2| + h.c., \quad (2.120)$$

sendo a dessintonia $\delta = \omega - \omega_{21}$ e as frequências de Rabi são dadas por:

$$\Omega_0^{(E_1)} = \left| \frac{eE}{\hbar} \langle 1 | \hat{r}_l | 2 \rangle \epsilon_l \right|; \quad (2.121)$$

$$\Omega_0^{(E_2)} = \left| \frac{eE\omega_{21}}{2\hbar c} \langle 1 | \hat{r}_l \hat{r}_j | 2 \rangle \epsilon_l n_j \right|. \quad (2.122)$$

Como ambos hamiltonianos são similares, vou escolher usar apenas o dipolar ^o. Dessa forma já escrevendo o operador $\hat{q}_m(t)$ em termos dos operadores de criação e destruição, temos:

$$H = \frac{\Omega_L}{2} e^{\eta^2/2 + i\varphi} \sigma_{egm} \sum_{l,r=0}^{\infty} \frac{(i\eta)^{l+r}}{l!r!} (a^\dagger)^l a^r e^{i(l-r)\nu t} e^{-i(\omega - \omega_{egm})t} + H.C.. \quad (2.123)$$

Se tivermos Y lasers no m-ésimo íon, temos:

$$H = \sum_{j=1}^Y \frac{\Omega_{L_j}}{2} e^{\eta_j^2/2 + i\varphi_j} \sigma_{egm} \sum_{l_j, r_j=0}^{\infty} \frac{(i\eta_j)^{l_j+r_j}}{l_j!r_j!} (a^\dagger)^{l_j} a^{r_j} e^{i(l_j-r_j)\nu t} e^{-i(\omega_j - \omega_{egm})t} + H.C.. \quad (2.124)$$

^o O autor da referência [17] escolhe analisar ambos os casos - dipolo e quadrupolo - por existir interesse por ambos (do ponto de vista experimental). Como, sem nenhum ajuste prévio de fase, ambos hamiltonianos são idênticos, por simplicidade não continuarei a discussão utilizando as transições tipo quadrupolo.

Para dois íons com Y_1 lasers no primeiro e Y_2 lasers no segundo, temos:

$$H = \sum_{m=1}^2 \sum_{j_m=1}^{Y_m} \frac{\Omega_{L_{j_m}}}{2} e^{\eta_{j_m}^2/2 + i\varphi_{j_m}} \sigma_{eg_m} \sum_{l_{j_m}, r_{j_m}=0}^{\infty} \frac{(i\eta_{j_m})^{l_{j_m}+r_{j_m}}}{l_{j_m}! r_{j_m}!} (a^\dagger)^{l_{j_m}} a^{r_{j_m}} e^{i(l_{j_m}-r_{j_m})\nu t} e^{-i(\omega_{j_m}-\omega_{eg_m})t} + H.C.. \quad (2.125)$$

na qual redefinimos, por conveniência, $|1\rangle = |g\rangle$, $|2\rangle = |e\rangle$, utilizamos m para denotar o índice de cada um dos íons, $\eta = \sqrt{\hbar^2 k^2 / 2M\hbar\nu}$ é o chamado parâmetro de Lamb-Dicke, que denota a razão entre as energias de recuo e de vibração do íon na rede e nos informa, basicamente, se a energia do laser é suficiente para causar uma transição de níveis nos graus de liberdade vibracionais do íon; logo se considerarmos o regime de Lamb-Dicke, no qual $\eta \ll 1$, teremos uma energia de recuo muito menor do que a energia vibração da cadeia, de forma que a energia de recuo não será capaz de provocar uma transição entre os níveis de energia vibracionais. A atuação dos lasers apenas em seu respectivo íon é garantida pelo endereçamento dos lasers [69].

Com o conhecimento adquirido nesse capítulo até o presente momento, torna-se nítida a necessidade de se utilizar o sistema de íons armadilhados, já que em tal sistema é possível atuar separadamente cada laser em cada íon, o que facilitará a implementação de um ciclo de Stirling, utilizando o modo de centro de massa dos íons, para se construir tanto os trechos isotérmicos, quanto os trechos isocóricos do ciclo. O fato de se atuar cada laser em cada íon evita que a atuação simultânea que acarretaria uma possível complicada engenharia de hamiltonianos. Além disso, apenas o sistema de íons possui o regime de bandas laterais que facilita a implementação dos hamiltonianos que nos interessam.

2.7 Relação de Jarzynski

A relação de Jarzynski é uma equação que relaciona a diferença de energia livre entre dois estados de equilíbrio com processos fora do equilíbrio, em um sistema finito em contato com um reservatório térmico a temperatura T^P . A relação de Jarzynski é válida em tal configuração caso se cumpram as condições de dinâmica markoviana e reversibilidade

^P Por causa disso optamos, neste trabalho, por realizar o ciclo de Stirling.

microscópica ou sob acoplamento fraco, conforme demonstrado nas referências [36, 37, 65]. Essa relação nos interessa pois o trabalho realizado num processo isotérmico (que é um trecho da máquina de Stirling) é exatamente o que se calcula ao se utilizar a igualdade de Jarzynski. Apenas como ilustração da igualdade, vamos seguir a demonstração do artigo original de Jarzynski. Considere um sistema clássico finito em contato com um reservatório térmico, como mencionado no parágrafo anterior. O conceito de trabalho realizado sobre tal sistema, conforme algum parâmetro externo – por exemplo, o volume espacial no qual o sistema confina-se – é variado (seguindo um certo protocolo temporal), é central na Termodinâmica. Se os parâmetros são variados de forma infinitesimalmente lenta ao longo de um caminho γ que vai de um ponto inicial A até um ponto final B no espaço dos parâmetros, o trabalho total realizado sobre o sistema para tal processo (em contato térmico com um reservatório) é^q $W = \Delta F$ com W denotando o trabalho realizado sobre tal sistema e ΔF denotando a diferença de energia livre do sistema entre os pontos A e B , também conhecida como energia livre de Helmholtz, que denota o máximo de trabalho que pode ser extraído de maneira reversível de um sistema sob um processo isotérmico (conforme evidente nas duas próximas notas de rodapé).

Se os parâmetros são variados num tempo finito ao longo de um caminho γ , então W dependerá das condições iniciais microscópicas do sistema e do reservatório, e vai, em média, exceder^r ΔF , portanto:

$$\langle W \rangle \geq \Delta F. \quad (2.126)$$

^q Já que:

$$dF = -SdT - Yd\lambda \xrightarrow[\text{isotérmicos}]{\text{processos reversíveis}} dF = -Yd\lambda.$$

^r Já que:

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_i.$$

Com dS_i representando a entropia proveniente somente da 'parte irreversível' da entropia (que sempre é positiva). Logo:

$$\begin{aligned} dQ &= TdS - TdS_i = -dW + dU = -dW + SdT + TdS + dF \\ &\Rightarrow dW = dF + TdS_i \Rightarrow dW \geq dF. \end{aligned}$$

Diga-se de passagem, essa expressão nos diz, basicamente, que o trabalho máximo que pode ser extraído do sistema é dado pela variação da energia livre de Helmholtz e também que este limite é intrínseco por ser possível formular a segunda lei a partir dessa expressão(!).

Com $\langle W \rangle$ denotando a média sobre um ensemble de medidas de W ; ao fixar o ponto inicial A , garantimos que o subsistema de interesse parta de um estado canônico a temperatura T . Após tal termalização, ocorre o protocolo $\lambda(t)$ ao longo de γ , medindo-se W (sempre utilizando o mesmo protocolo e o mesmo caminho em cada ensemble de medições); cada medição é realizada depois da realização do processo de variação do parâmetro externo. Note que ΔF refere-se a uma diferença de energia livre de equilíbrio, de forma que $\langle W \rangle - \Delta F = W_{diss}$ denota apenas o trabalho dissipado, que está associado com o aumento da entropia que ocorre durante um processo irreversível.

Enquanto que, pela relação anterior, $W_{diss} \geq 0$ é uma desigualdade (que relaciona o trabalho médio com a diferença de energia livre), a relação de Jarzynski é uma igualdade:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (2.127)$$

com $\beta = 1/k_B T$. Tal resultado independe de $\lambda(t)$ e de γ , e pode ser interpretado como extração de informação de equilíbrio a partir de um ensemble de medidas de não-equilíbrio. Antes de mostrar que a relação de Jarzynski é válida, apresentemos o sistema sobre o qual vamos obter tal relação. Fixemo-nos num caminho γ particular, com o protocolo $\lambda(t)$ já parametrizado de 0 a 1 - com $\lambda(t)$ informando como, temporalmente, precorrer-se-á o caminho γ entre A e B - com $\vec{z} = (\vec{q}, \vec{p})$ denotando um ponto no espaço de fase do sistema e $H_\lambda(\vec{z})$ o hamiltoniano do sistema. Denotando respectivamente a função de partição e a energia livre de Helmholtz, teremos Z_λ e $F_\lambda = -\ln(Z_\lambda)/\beta$ e denotando a média canônica, teremos $\langle \cdots \rangle_\lambda$ (todos com respeito ao hamiltoniano anteriormente definido, é claro). Estaremos interessados no que chamaremos de 'processo de mudança': a evolução do sistema em contato com um reservatório a temperatura T , com λ indo de 0 a 1, durante um tempo t_s .

Para provar o resultado central do trabalho de Jarzynski, vamos - instrutivamente - considerar primeiro o caso do sistema termicamente isolado - logo após entrar em equilíbrio com o reservatório (o que ocorrerá antes de cada realização do processo de mudança) a temperatura T . Nesse caso, a evolução do sistema é descrita por uma trajetória determinística $\vec{z}(t)$ que evolui sob o hamiltoniano $H_\lambda(\vec{z})$, conforme λ vai de 0 a 1 num tempo t_s . Considere um ensemble de tais trajetórias, definidas por uma distribuição canônica (caracterizada pela temperatura T) de condições iniciais. Tal ensemble de trajetórias é descrito por uma 'densidade do espaço de fase' $f(\vec{z}, t)$, sendo que temos a densidade de

espaço de fase inicial dada por:

$$f(\vec{z}, 0) = \frac{e^{-\beta H_0(\vec{z})}}{Z_0}, \quad (2.128)$$

que evoluirá em conformidade com a equação de Liouville:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H_\lambda\} = 0, \quad (2.129)$$

com $\lambda = \lambda(t) = t/t_s$, com $\{\bullet, \bullet\}$ denotando os parênteses de Poisson. Como a evolução é determinística, uma trajetória particular nesse ensemble é unicamente especificada por um único ponto: existe apenas uma única trajetória que passa por $\vec{z}$ num determinado tempo t . Logo, é possível definir uma função de 'trabalho acumulado' $w(\vec{z}, t)$. Para a trajetória que passa pelo ponto $\vec{z}$ no tempo t , $w(\vec{z}, t)$ é o trabalho realizado em tal trajetória – que é a integral temporal de $\lambda \partial H_\lambda / \partial \lambda$ até um tempo t . Como o trabalho total é apenas a realização de tal integração até o tempo t_s , a média no ensemble $\langle e^{-\beta W} \rangle$ pode ser expressa por:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\vec{z} f(\vec{z}, t_s) e^{-\beta w(\vec{z}, t_s)}. \quad (2.130)$$

O trabalho realizado sobre um sistema isolado é igual à mudança em sua energia, de forma que $w(\vec{z}, t) = H_\lambda(\vec{z}) - H_0(\vec{z}_0)$, no qual $\vec{z}_0 = \vec{z}_0(\vec{z}, t)$ é a condição inicial para a trajetória que passa por $\vec{z}$, no tempo t , com $\lambda = \lambda(t)$. Além disso, o teorema de Liouville nos diz que a densidade de probabilidade do espaço de fase é conservada ao longo de qualquer trajetória, logo $f(\vec{z}, t) = f(\vec{z}_0, 0) = e^{-\beta H_0(\vec{z}_0)} / Z_0$. Combinando os resultados:

$$f(\vec{z}, t) e^{-\beta w(\vec{z}, t)} = f(\vec{z}_0, 0) e^{-\beta w(\vec{z}, t)} \Rightarrow f(\vec{z}, t) e^{-\beta w(\vec{z}, t)} = \frac{e^{-\beta H_\lambda(\vec{z})}}{Z_0}. \quad (2.131)$$

De forma que:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\vec{z} f(\vec{z}, t_s) e^{-\beta w(\vec{z}, t_s)} = \int d\vec{z} \frac{e^{-\beta H_1(\vec{z})}}{Z_0} = \frac{Z_1}{Z_0}. \quad (2.132)$$

Como $\Delta F = -k_B T \ln(Z_1/Z_0)$:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (2.133)$$

Mas esse resultado, só vale no caso de um sistema desconectado de um reservatório. Então consideremos a situação na qual tal acoplamento sempre está presente.

Assumamos que juntos o sistema de interesse e o reservatório constituem um sistema isolado, com $\vec{z}'$ denotando um ponto no espaço de fase do reservatório, e $\mathcal{H}(\vec{z}')$ o hamiltoniano do reservatório, sendo que um vetor no espaço de fase total é denotado por $\vec{y} = (\vec{z}, \vec{z}')$. O movimento no espaço de fase total é determinístico e é governado pelo hamiltoniano $G_\lambda(\vec{y}) = H_\lambda(\vec{z}) + \mathcal{H}(\vec{z}') + h_{int}(\vec{z}, \vec{z}')$ com o último termo denotando o hamiltoniano de acoplamento do sistema de interesse com o reservatório. Denotemos a função de partição de G_λ por Y_λ . Imponhamos as hipóteses de acoplamento fraco entre sistema e reservatório, no regime no qual o reservatório seja 'grande' (em número de graus de liberdade) com relação ao sistema, de forma que quando λ é fixado o sistema de interesse seja amostrado em seu espaço de fase de acordo com o fator de Boltzmann $e^{-\beta H_\lambda(\vec{z})}$. Imaginemos agora que em $t = 0$, populemos o espaço de fase total com uma distribuição canônica de condições iniciais através do fator de Boltzmann $e^{C_0(\vec{y})}$. A partir desse ensemble de condições iniciais, um ensemble de trajetórias $\vec{y}(t)$ evolui deterministicamente sob G_λ , conforme λ varia de 0 até 1. Como juntos o sistema de interesse e o reservatório constituem um sistema isolado o trabalho realizado sobre o sistema de interesse é igual a mudança na energia total do sistema isolado: $W = G_1(\vec{y}(t_s)) - G_0(\vec{y}(0))$. Portanto, aplicando uma análise similar a aplicada para sistema sem contato com o reservatório, com $\vec{y}$, G_λ e Y_λ no lugar (respectivamente) de $\vec{z}$, H_λ e Z_λ , temos:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{Y_1}{Y_0}. \quad (2.134)$$

O lado direito da expressão acima depende apenas dos hamiltonianos iniciais e finais $G_0(\vec{y})$ e $G_1(\vec{y})$ e da temperatura T , o que significa que $\langle e^{-\beta W} \rangle$ não depende do tempo (t_s) para se realizar a variação do parâmetro λ . Como sabemos que no caso quase-estático vale a igualdade $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$, conclui-se que:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (2.135)$$

para quaisquer t_s (e quaisquer γ). Note que invocamos um resultado da Mecânica estatística de quase-equilíbrio, que se baseia na hipótese de acoplamento fraco (h_{int} muito pequeno com relação aos outros termos do hamiltoniano), logo a relação de Jarzynski só

é válida no contexto de acoplamentos fracos entre o sistema e o reservatório.

A extensão das relações de Jarzynski e a obtenção de expressões para o trabalho no contexto quântico constituem em um tema de pesquisa recente, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico, conforme pode ser visto nas referências [66–68], que será parcialmente exposto num trecho posterior deste trabalho.

CAPÍTULO 3

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA MÁQUINA DE STIRLING EM ARMADILHAS IÔNICAS

Neste capítulo vamos construir a máquina de Stirling quântica no contexto de armadilhas iônicas, através de processos de engenharia de hamiltonianos e reservatórios conforme apresentaremos a seguir. Vamos efetuar o cálculo do calor e do trabalho realizado pela máquina no regime quase-estático, analisar os resultados, e, após isso, utilizar um protocolo de medida que permita conhecer a função de distribuição de trabalho.

3.1 Ciclo de Stirling Quântico e suas Características

Conforme já citado anteriormente, o ciclo de Stirling constitui-se de duas isotermas e duas isocóricas, o que lhe confere as características de: injeção de calor proveniente do reservatório durante os trechos $D \rightarrow A$ e $A \rightarrow B$ e de perda de calor para o reservatório durante os trechos $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow D$ (vide figura 3.1 da página posterior); a realização de trabalho ocorre apenas nos trechos $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$.

Segue-se um diagrama que mostra uma forma de tornar o ciclo visualizável, para $n \gg 1$ (apenas para evitar ambiguidades):

Figura 3.1 – Gráfico do ciclo de Stirling quântico (que corresponderia ao ciclo de Stirling da Figura 2.6) entre as duas temperaturas T e T' (com $T > T'$) com a diferença de energia interníveis indo de ω a $(\omega - \delta)$ – correspondentes, respectivamente, aos volumes V_A e V_B . O gráfico é plotado em função da energia do n -ésimo nível de energia e da população (ou probabilidade) desse nível, com $n \gg 1$

Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que para reproduzir tais características do ciclo de Stirling da Termodinâmica clássica, a temperatura T^a deve permanecer constante durante as isotermas, e que, nas isocóricas, deve variar de maneira a manter o espectro similar ao existente no início do processo isocórico. Dessa forma concluímos que é necessário, para engenheirar tal máquina, um hamiltoniano que possua duas características:

- dependência temporal no espectro ($E_n(t)$): o que acarreta num controle dos níveis de energia análogo à uma variação de um parâmetro externo na Termodinâmica clássica;
- lindbladiano engenheirado: que atuará simultaneamente ao lindbladiano natural e nos permitirá ajustar duas temperaturas distintas.

É evidente que devemos possuir um hamiltoniano que seja capaz de gerar ambos aspectos simultaneamente e de forma razoavelmente independente, para que seja possível controlar os parâmetros sem que eles interfiram entre si.

^a que na "termodinâmica quântica" pode ser definida pelo Lindbladiano

Para isso vamos utilizar a cadeia de íons, já que em tal sistema cada um dos íons pode simular hamiltonianos diferentes a depender da preparação atômica de cada íon. Logo simular o ciclo termodinâmico quântico de Stirling, implicará em sermos capazes engenheirar o controle da frequência de transição entre os níveis de energia do sistema e a temperatura do banho térmico, através da engenharia de reservatório. Utilizamos um sistema de íons (com dois níveis eletrônicos $\{|g\rangle, |e\rangle\}$) aprisionados para produzir tal efeito.

Partimos do Hamiltoniano derivado no capítulo anterior na seção que trata sobre armadilhas iônicas, Eq.(2.125). Tal interação com os dois lasers (sendo que um dos lasers incide no íon a e o outro no íon b) acoplará os níveis eletrônicos com os níveis vibracionais na direção x , resultando no seguinte hamiltoniano (que já está na representação de interação) de Y_m lasers atuando em cada íon:

$$V = \sum_{m=A}^B \sum_{j_m=1}^{Y_m} \frac{\Omega_{L_{j_m}}}{2} e^{-\eta_{j_m}^2/2 + i\varphi_{j_m}} \sigma_{eg_m} \sum_{l_{j_m}, r_{j_m}=0}^{\infty} \frac{(i\eta_{j_m})^{l_{j_m}+r_{j_m}}}{l_{j_m}! r_{j_m}!} (a^\dagger)^{l_{j_m}} a^{r_{j_m}} e^{i(l_{j_m}-r_{j_m})\nu t} e^{-i(\omega_{j_m}-\omega_{eg_m})t} + H.C.. \quad (3.1)$$

Assim^b no caso no qual cada íon possui apenas um laser atuando neste:

$$V = \frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2 + i\varphi_A} \sigma_{eg_A} \sum_{l_A, r_A=0}^{\infty} \frac{(i\eta_A)^{l_A+r_A}}{l_A! r_A!} (a^\dagger)^{l_A} a^{r_A} e^{i(l_A-r_A)\nu t} e^{-i(\omega_A-\omega_{eg_A})t} \\ + \frac{\Omega_{L_B}}{2} e^{-\eta_B^2/2 + i\varphi_B} \sigma_{eg_B} \sum_{l_B, r_B=0}^{\infty} \frac{(i\eta_B)^{l_B+r_B}}{l_B! r_B!} (a^\dagger)^{l_B} a^{r_B} e^{i(l_B-r_B)\nu t} e^{-i(\omega_B-\omega_{eg_B})t} + H.C., \quad (3.2)$$

sendo a dessintonia $\omega_{eg_m} - \omega_{l_m} = \delta$, com $\delta = k_m \nu$, com k inteiro, indicando o valor da razão da dessintonia pela frequência da cadeia, que permite reescrever a equação anterior da

^b Note que houve uma mudança de notação que é significativa, e esclarecerei porque foi feita. Pela notação utilizada originalmente, teríamos, por exemplo, denotando a intensidade de acoplamento que o íon A sofre devido ao primeiro laser que nele atua, $\Omega_{L_{1A}}$; o acoplamento sofrido pelo íon B devido ao primeiro laser que nele atua (que é, em geral, distinto do primeiro laser que atua no íon A) é denotado por $\Omega_{L_{1B}}$; se, por exemplo, o íon A possuísse apenas um laser incidente e o íon B possuísse dois lasers que nele incidissem (sendo que esses três lasers são, em geral, diferentes, tanto em fase quanto em intensidade, quanto em frequência), seus acoplamentos seriam denotados por, respectivamente, $\Omega_{L_{1A}}$, $\Omega_{L_{1B}}$, $\Omega_{L_{2B}}$. Veja que nossa notação é mais simples, devido ao fato de que cada íon está associado especificamente a seu laser, de forma que é conveniente (e mais simples) denotar $\Omega_{L_A} \equiv \Omega_{L_{1A}}$ e $\Omega_{L_B} \equiv \Omega_{L_{1B}}$, sendo que isso só pode ser feito no caso específico de cada laser estar associado a seu íon. Claramente, entretanto, deve-se notar que o regime de bandas laterais não é uma característica do átomo em questão, mas sim de seu laser.

seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2 + i\varphi_A} \sigma_{eg_A} \sum_{l_A, r_A=0}^{\infty} \frac{(i\eta_A)^{l_A+r_A}}{l_A! r_A!} (a^\dagger)^{l_A} a^{r_A} e^{i(l_A-r_A+k_A)\nu t} \\
 & + \frac{\Omega_{L_B}}{2} e^{-\eta_B^2/2 + i\varphi_B} \sigma_{eg_B} \sum_{l_B, r_B=0}^{\infty} \frac{(i\eta_B)^{l_B+r_B}}{l_B! r_B!} (a^\dagger)^{l_B} a^{r_B} e^{i(l_B-r_B+k_B)\nu t} + H.C.. \quad (3.3)
 \end{aligned}$$

Neste momento utilizaremos o regime de bandas laterais resolvidas, no qual $l_m + k_m = r_m$; essa escolha de índices tem como consequência a eliminação da dependência temporal na equação acima para o conjunto de índices que cumprem tal requerimento, e, evidentemente, também ocasiona a presença de dependência temporal nos termos que se encontram fora desse regime. Para desconsiderar os termos que possuem dependência temporal (e, portanto, observar apenas o hamiltoniano efetivo), é necessário efetuar a aproximação de ondas girantes, que - se a frequência da armadilha (ν) é muito maior que a taxa de decaimento relacionada ao nível eletrônico do íon (Γ) - elimina todos os termos que possuem dependência temporal. Além da aproximação de ondas girantes é necessário também que a frequência ν seja muito maior que os acoplamentos Ω_{L_m} . Dessa forma:

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2 + i\varphi_A} \sigma_{eg_A} \sum_{l_A=0}^{\infty} \frac{(i\eta_A)^{2l_A+k_A}}{l_A! (l_A + k_A)!} (a^\dagger a)^{l_A} a^{k_A} \\
 & + \frac{\Omega_{L_B}}{2} e^{-\eta_B^2/2 + i\varphi_B} \sigma_{eg_B} \sum_{l_B=0}^{\infty} \frac{(i\eta_B)^{2l_B+k_B}}{l_B! (l_B + k_B)!} (a^\dagger a)^{l_B} a^{k_B} + H.C.. \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

Consideremos que o laser 1 do íon A esteja fora do regime de Lamb-Dicke apenas o suficiente a ponto de possibilitar que sejam significativos os termos de segunda ordem no parâmetro de Lamb-Dicke. Suponhamos adicionalmente um acoplamento ressonante com a frequência de transição do nível eletrônico $|g\rangle \leftrightarrow |e\rangle$, ou seja $k_A = 0$ com $\phi_A = \pi$; dessa forma o laser que atua apenas no íon A será responsável por gerar um espectro de oscilador harmônico controlável. O outro laser que (atua no outro íon) está no regime de Lamb-Dicke e possui um acoplamento com o grau de liberdade eletrônico do tipo red sideband ($k_B = 1$) e fase nula, $\phi_B = -\pi/2$; assim, neste outro íon, geraremos uma interação Jaynes-Cummings, e tal hamiltoniano gerado nos fornecerá o lindbladiano da

equação mestra, utilizando uma preparação atômica adequada. Dessa forma:

$$\begin{aligned} V = & -\frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2} \sigma_{eg_A} \sum_{l_A=0}^{\infty} \frac{(i\eta_A)^{2l_A+k_A}}{l_A!(l_A+k_A)!} (a^\dagger a)^{l_A} \\ & + \frac{\Omega_{L_B}}{2} e^{-\eta_B^2/2} \sigma_{eg_B} (-i) \sum_{l_B=0}^{\infty} \frac{(i\eta_B)^{2l_B+k_B}}{l_B!(l_B+k_B)!} (a^\dagger a)^{l_B} a^1 + H.C.. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Logo:

$$\begin{aligned} V = & -\frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2} \sigma_{eg_A} \left(-1 + \eta_A^2 a^\dagger a - \frac{\eta_A^4}{4} (a^\dagger a)^2 + (\dots) \right) \\ & + \frac{\Omega_{L_B}}{2} e^{-\eta_B^2/2} \sigma_{eg_B} (-i) \left(i\eta_B a + \frac{(i\eta_B)^3}{2} a^\dagger a a + (\dots) \right) + H.C.. \end{aligned} \quad (3.6)$$

De forma que:

$$V \approx \frac{\Omega_{L_A}}{2} e^{-\eta_A^2/2} \sigma_{Ax} (\eta_A^2 a^\dagger a - 1) + H.C. + \frac{\Omega_{L_B}}{2} \eta_B (a \sigma_{B+} + a^\dagger \sigma_{B-}). \quad (3.7)$$

Efetuada uma operação unitária (rotação) em tal hamiltoniano e definindo $\tilde{\Omega} \equiv \Omega_{L_A}/2 e^{-\eta_A^2/2} \eta_A^2$, obtemos $\Omega_{L_B} \eta_B/2 = \chi$:

$$V = \left(\tilde{\Omega} a^\dagger a - \Omega \right) \sigma_{Az} + \chi (a \sigma_{B+} + a^\dagger \sigma_{B-}). \quad (3.8)$$

Logo, na nova representação de interação, já ignorando o termo constante (que constitui apenas uma translação global de níveis de energia):

$$V = \chi (a \sigma_{B+} e^{-if(t)\sigma_{Az}} + a^\dagger \sigma_{B-} e^{if(t)\sigma_{Az}}). \quad (3.9)$$

com $f(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t \tilde{\Omega}(t') dt'$.

Baseando-se na engenharia de reservatórios atômicos de [63] Para realizar a engenharia de reservatório no contexto da física dos íons armadilhados, simularemos as sucessivas interações do átomo com a cavidade por intermédio de consecutivos pulsos laser.

No regime no qual $\chi\tau \ll 1$, temos:

$$\begin{aligned} \rho(t + \tau) &= \rho(t) + i\tau [\chi(a\sigma_{B+}e^{-if(t)\sigma_{Az}} + a^\dagger\sigma_{B-}e^{if(t)\sigma_{Az}}), \rho_\tau] \\ &+ (i\tau)^2 [\chi(a\sigma_{B+}e^{-if(t)\sigma_{Az}} + a^\dagger\sigma_{B-}e^{if(t)\sigma_{Az}}), [\chi(a\sigma_{B+}e^{-if(t)\sigma_{Az}} + a^\dagger\sigma_{B-}e^{if(t)\sigma_{Az}}), \rho_\tau]] . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Utilizaremos o átomo A preparado no estado excitado, e o átomo B preparado no estado no estado $1/2(|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|)$. Com esta preparação, nota-se que o comutador simples é nulo. Multiplicando os dois lados por uma constante – que seria análoga à taxa de passagem do átomo na cavidade – e realizando o traço sobre os graus de liberdade eletrônicos obtém-se o lindbladiano:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= r_0 \Delta \rho \\ &= \frac{\Gamma}{2} (2a\rho a^\dagger - a^\dagger a \rho - \rho a^\dagger a) \\ &+ \frac{\Gamma}{2} (2a^\dagger \rho a - a a^\dagger \rho - \rho a a^\dagger) , \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde $\Gamma = r_0 (\chi\tau)^2$. Vamos mostrar, agora, como fica a evolução do estado na representação de Schrödinger.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_x}{\partial t} &= -i[\tilde{\Omega}, \rho_x] + \frac{\gamma}{2} (\bar{n}_x(\chi) + 1) (2a\rho_x a^\dagger - a^\dagger a \rho_x - \rho_x a^\dagger a) \\ &+ \frac{\gamma}{2} \bar{n}_x(\chi) (2a^\dagger \rho_x a - a a^\dagger \rho_x - \rho_x a a^\dagger) . \end{aligned} \quad (3.12)$$

De forma que, ao incluirmos o lindbladiano natural, obtemos, na representação de Schrödinger:

$$\frac{\partial \rho_x}{\partial t} = -i[(\omega + \tilde{\Omega}_x)a^\dagger a, \rho_x] + \mathcal{L}_{eng(x)} + \mathcal{L}_{nat} . \quad (3.13)$$

Com:

$$\mathcal{L}_{eng(x)} + \mathcal{L}_{nat} = \frac{\gamma}{2} \bar{n}_x (2a^\dagger \rho_x a - a a^\dagger \rho_x - \rho_x a a^\dagger) \quad (3.14)$$

$$+ \frac{\gamma}{2} (\bar{n}_x + 1) (2a^\dagger \rho_x a - a a^\dagger \rho_x - \rho_x a a^\dagger) \quad (3.15)$$

$$\text{e } \bar{n}_x = \bar{n} + 2\frac{2\Gamma}{\gamma} = \bar{n} + 2\frac{2r(\chi\tau)^2}{\gamma}.$$

Como o controle de $\tilde{\Omega}$ e de χ é independente, os ajustes desses dois parâmetros permitem, respectivamente, o ajuste da frequência do oscilador e da temperatura do reservatório; apesar disso, devemos enfatizar que o ajuste de χ para que se atinja uma determinada temperatura, dependerá do ajuste de $\tilde{\Omega}$, já que queremos percorrer o ciclo sobre um determinado caminho.

Vamos exemplificar como o ciclo seria construído através da figura 3.1, começando do ponto D , supondo que o estado parta da temperatura T_D . Vamos efetuar um protocolo no qual uma sucessão discreta de mudanças nos parâmetros será utilizada como uma aproximação ao processo quase-estático ideal; aqui define-se a quase-estaticidade do ciclo através da comparação entre o tempo entre os passos discretos com relação ao tempo característico $1/\gamma$. Com isso em mente o ciclo será efetuado da seguinte maneira:

- **Processo de $D \rightarrow A$:** Para irmos de D para A , temos que alterar a temperatura sem variar a distância entre os níveis de energia; dessa forma $T_D \rightarrow T_A$, o que (na ausência de variação das posições energéticas relativas dos níveis de energia), significará, essencialmente que $\bar{n}_D \rightarrow \bar{n}_A$. Como escolheremos $\bar{n}_D = \bar{n}$, logo^c $\chi_D = 0$ e χ_A tem que possuir um valor consistente com a temperatura que se deseja neste ponto, sendo que as expressões das temperaturas nos pontos D e A são dadas por:

$$\begin{aligned} T_D &= -\frac{(\omega + \Omega)/k_B}{\ln\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)} \\ T_A &= -\frac{(\omega + \Omega)/k_B}{\ln\left(\frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_A+1}\right)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

com ω sendo a frequência natural de oscilação do oscilador harmônico sem as engenharias, Ω sendo a frequência introduzida via engenharia e $\bar{n}_A = \bar{n} + r\chi_A^2\tau^2/\gamma$ o que quando expresso em termos de χ nos fornece basicamente o protocolo a ser seguido para que se realizem os vários passos em χ , os quais consistirão nos valores inter-

^c $\bar{n}$ denotando o número médio de excitações do oscilador na ausência de um Lindbladiano engenhariado

mediários entre os pontos D e A ; r é a taxa de pulsos incidentes sobre o íon, τ é o tempo entre pulsos e γ é o coeficiente de relaxação natural do sistema. Chamaremos tal protocolo de $\chi_{D \rightarrow A}$, cuja expressão é:

$$\chi_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\gamma}{r} \left(\frac{(\bar{n}_A - \bar{n})p}{\# \text{ tot. de passos}_{D \rightarrow A}} \right)} \quad (3.17)$$

no qual p designa o passo em questão (que denota um dos pontos intermediários entre D e A), e se escolhe um número total de passos a ser dado no trecho em questão. Conforme mais passos são dados, mais próxima está a condição quase-estática.

- **Processo de $A \rightarrow B$:** Para irmos de A para B , temos que manter a temperatura, variando a distância entre os níveis de energia; dessa forma $T_A = T_B$, logo:

$$T_A = -\frac{(\omega + \Omega)/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_A + 1} \right)} = T_B = -\frac{\omega/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_B}{\bar{n}_B + 1} \right)} \quad (3.18)$$

o qual quando expresso em termos de χ e $\tilde{\Omega}$ nos fornece basicamente o protocolo a ser seguido para que se realizem os vários passos em χ e em $\tilde{\Omega}$ - sendo que escolhemos este segundo parâmetro em termos de χ através da expressão:

$$\tilde{\Omega}_{A \rightarrow B} = \frac{\omega + \Omega}{\ln \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_A} \right)} \ln \left(1 + \frac{1}{\bar{n} + \frac{r\chi_{A \rightarrow B}^2 \tau^2}{\gamma}} \right) - \omega \quad (3.20)$$

$$\chi_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\gamma}{r} \left((\bar{n}_A - \bar{n}) + \frac{(\bar{n}_B - \bar{n}_A)p'}{\# \text{ tot. de passos}_{A \rightarrow B}} \right)} \quad (3.21)$$

os quais consistirão nos valores intermediários de χ e de Ω entre os pontos A e B . Como escolheremos $\bar{n}_D = \bar{n}$, logo^d $\chi_D = 0$ e χ_A tem que possuir um valor consistente com a temperatura que se deseja neste ponto, sendo que as expressões

^d $\bar{n}$ denotando o número médio de excitações do oscilador na ausência de um Lindbladiano engenheirado

das temperaturas nos pontos D e A são dadas por:

- **Processo de $B \rightarrow C$:** Análogo ao processo de D para A , só que com sentido invertido. A frequência do oscilador é constante (e escolhemos um processo no qual ela seja ω ao fim do trecho $A \rightarrow B$), e χ é dado pela expressão:

$$\chi_{B \rightarrow C} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\gamma}{r} \left((\bar{n}_B - \bar{n}) - \frac{(\bar{n}_B - \bar{n}_C)p''}{\# \text{ tot. de passos}_{B \rightarrow C}} \right)} \quad (3.22)$$

como estamos lidando com duas isotermas, $T_B = T_A$ e $T_C = T_D$, sendo que estas possuem as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} T_B &= -\frac{\omega/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_B}{\bar{n}_B+1} \right)} \\ T_C &= -\frac{\omega/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_C}{\bar{n}_C+1} \right)} \end{aligned} \quad (3.23)$$

- **Processo de $C \rightarrow D$:** Análogo ao processo de A para B , só que com sentido invertido, mantendo a temperatura e variando a distância entre os níveis de energia; dessa forma $T_C = T_D$, logo:

$$T_C = -\frac{\omega/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_C}{\bar{n}_C+1} \right)} = T_D = -\frac{\omega/k_B}{\ln \left(\frac{\bar{n}_D}{\bar{n}_D+1} \right)} \quad (3.24)$$

sendo que o protocolo para $\chi_{C \rightarrow D}$ é dado por:

$$\chi_{C \rightarrow D} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\gamma}{r} \left((\bar{n}_C - \bar{n}) \left(1 - \frac{p'''}{\# \text{ tot. de passos}_{C \rightarrow D}} \right) \right)} \quad (3.25)$$

e:

$$\tilde{\Omega}_{C \rightarrow D} = \frac{\omega}{\ln \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_C} \right)} \ln \left(1 + \frac{1}{\bar{n} + \frac{r\chi_{C \rightarrow D}^2 \tau^2}{\gamma}} \right) - \omega.$$

(3.27)

E assim termina-se o ciclo, em sua concepção experimental.

3.2 Cálculo do Trabalho

Conforme citado no capítulo 2, o trabalho realizado sobre um sistema no regime quase-estático, na "termodinâmica quântica" é dado pela expressão ^e

$$\mathrm{d}W = \sum_n P_n \mathrm{d}E_n. \quad (3.28)$$

Tal relação evidencia que a realização de trabalho está conectada ao deslocamento dos níveis de energia. Por isso, ao implementar-se a máquina, era importante possuir um termo no hamiltoniano engenherado que refletisse tal aspecto. Dessa forma, ao calcular o trabalho total realizado durante o ciclo, se mantivermos em mente que nas isocóricas o parâmetro externo não se altera, vemos que nessas o trabalho é nulo.

Dessa forma, para um ciclo cuja diferença de energia entre quaisquer níveis adjacentes é inicialmente ω , e torna-se $\omega - \delta$ ao fim de uma isoterma - e faz tal caminho, de maneira invertida na outra isoterma - temos:

$$W_T = \int_{\text{ciclo}} \mathrm{d}W = \int_{\text{ciclo}} \sum_n P_n \mathrm{d}E_n. \quad (3.29)$$

Conforme evidenciado pela figura do ciclo quântico, nas isocóricas não ocorre variação dos níveis de energia, de forma que essas não contribuem para o trabalho total. Assim, nesses trechos do ciclo o trabalho é nulo, de forma que podemos proceder apenas com o cálculo do trabalho sobre as isotermas. Na isoterma de maior temperatura, o espaçamento

^e Aqui talvez seja importante conhecer os seguintes resultados:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n + 1/2) e^{-an} = \frac{e^a (e^a + 1)}{2(e^a - 1)^2}$$

$$\int \frac{e^{ax} + 1}{2(e^{ax} - 1)} dx = \frac{1}{a} \ln(-1 + e^{ax}) - \frac{x}{2}$$

entre os níveis energéticos vai do valor ω até $\omega - \delta$ devido a expansão isotérmica. De forma análoga, durante a compressão isotérmica que ocorre na isoterma de menor temperatura, o espaçamento entre os níveis vai de $\omega - \delta$ até ω . Logo:

$$W_T = \int_{\omega}^{\omega-\delta} \sum_n \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{e^{-\beta\hbar\omega/2}} d(\hbar\omega(n+1/2)) \\ + \int_{\omega-\delta}^{\omega} \sum_n \frac{e^{-\beta'\hbar\omega(n+1/2)}(1 - e^{-\beta'\hbar\omega})}{e^{-\beta'\hbar\omega/2}} d(\hbar\omega(n+1/2)) \quad (3.30)$$

$$= \hbar \int_{\omega}^{\omega-\delta} \sum_n (e^{-\beta\hbar\omega n} - e^{-\beta\hbar\omega(n+1)})(n+1/2) d\omega \\ + \hbar \int_{\omega-\delta}^{\omega} \sum_n (e^{-\beta'\hbar\omega n} - e^{-\beta'\hbar\omega(n+1)})(n+1/2) d\omega \quad (3.31)$$

Portanto, após efetuar a soma, temos:

$$W_T = \hbar \int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}e^{\beta\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right) \\ + \hbar \int_{\omega-\delta}^{\omega} d\omega \left(\frac{e^{\beta'\hbar\omega}(e^{\beta'\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta'\hbar\omega} - 1)^2} - \frac{e^{-\beta'\hbar\omega}e^{\beta'\hbar\omega}(e^{\beta'\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta'\hbar\omega} - 1)^2} \right) \\ = \hbar \left[\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega \frac{(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} + \int_{\omega-\delta}^{\omega} d\omega \frac{(e^{\beta'\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta'\hbar\omega} - 1)} \right]. \quad (3.32)$$

Após integrar, finalmente, obtem-se:

$$W_T = \frac{1}{\beta} \left(\ln(-1 + e^{\beta\hbar\omega}) - \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \Big|_{\omega}^{\omega-\delta} + \frac{1}{\beta'} \left(\ln(-1 + e^{\beta'\hbar\omega}) - \frac{\beta'\hbar\omega}{2} \right) \Big|_{\omega-\delta}^{\omega} \\ = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{-1 + e^{\beta\hbar(\omega-\delta)}}{-1 + e^{\beta\hbar\omega}} \right) + \frac{1}{\beta'} \ln \left(\frac{-1 + e^{\beta'\hbar\omega}}{-1 + e^{\beta'\hbar(\omega-\delta)}} \right). \quad (3.33)$$

Figura 3.2 – Gráfico do trabalho realizado sobre o sistema (em termos do espaçamento energético inicial do oscilador, $\hbar\omega$) versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 1.1\hbar\omega$, $k_B T' = 0.5\hbar\omega$, num ciclo realizado de maneira quase-estática. Note que este é negativo pois trata-se do trabalho realizado sobre o sistema. A reta é apenas um guia para mostrar onde a função é nula.

Fonte: Elaborada pelo autor

Note que o trabalho obtido é negativo, como pode ser visto na figura, conforme esperávamos, já que se trata do trabalho realizado **sobre** o sistema, e, para uma máquina térmica tal trabalho é negativo – o que significa que o trabalho realizado **pelo** sistema é positivo^f.

3.3 Cálculo do Calor e do Rendimento

O calor que entra no ciclo é (como já anteriormente citado) proveniente da isocórica $1 \rightarrow 2$ e da isoterma de maior temperatura. O calor que entra ao longo da isocórica é

^f Podemos chegar a tal conclusão também pela análise da expansão de Taylor entorno de $\delta \approx 0$.

dado por:

$$\begin{aligned}
 Q_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 \dot{d}Q = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{P_{n1}}^{P_{n2}} E_n dP_n = \int_{P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega(n+1/2) dP_n \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega(n+1/2) \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z} - \frac{e^{-\beta'\hbar\omega(n+1/2)}}{Z} \right) \\
 &= \hbar\omega \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} - \frac{e^{\beta'\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta'\hbar\omega} - 1)} \right). \tag{3.34}
 \end{aligned}$$

O calor que entra ao longo da isoterma é dado por:

$$\begin{aligned}
 Q_{2 \rightarrow 3} &= \int_2^3 \dot{d}Q = \int_{P_2}^{P_3} \sum_{n=0}^{\infty} E_n dP_n = \int_{P_2}^{P_3} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega(n+1/2) dP_n \\
 &= \int_{\omega}^{\omega-\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega(n+1/2) \left(\frac{\partial P_n}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial P_n}{\partial \omega} d\omega \right) \\
 &= \int_{\omega}^{\omega-\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega(n+1/2) \frac{\partial e^{-\beta n\hbar\omega} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\partial \omega} d\omega \\
 &= \int_{\omega}^{\omega-\delta} \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \frac{\partial}{\partial \omega} (e^{-\beta n\hbar\omega} - e^{-\beta(n+1)\hbar\omega}) d\omega. \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

Logo, efetuando a soma:

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \int_{\omega}^{\omega-\delta} \hbar\omega \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} d\omega \tag{3.36}$$

Portanto:

$$\begin{aligned}
 Q_{2 \rightarrow 3} &= \left(\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega \frac{\partial e^{\hbar\omega a}}{\partial a} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \right) \Big|_{a=0} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial a} \left(\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega e^{\hbar\omega a} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \right) \right) \Big|_{a=0} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial a} \left(e^{\hbar\omega a} \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \right) \right) \Big|_{a=0} \\
 &\quad - \frac{\partial}{\partial a} \left(\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega a \hbar e^{a\hbar\omega} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \Big|_{a=0} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{e^{a\hbar(\omega-\delta)}(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} + 1)}{2(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} - 1)} - \frac{e^{a\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \right) \Big|_{a=0} \\
 &\quad - \left(\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega \left(\frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \frac{\partial}{\partial a} (a \hbar e^{a\hbar\omega}) \right) \right) \Big|_{a=0} \\
 &= \left(\frac{\hbar(\omega - \delta) e^{a\hbar(\omega-\delta)}(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} + 1)}{2(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} - 1)} - \frac{\hbar\omega e^{a\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \Big|_{a=0} \\
 &\quad - \left(\int_{\omega}^{\omega-\delta} d\omega \frac{(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} (\hbar + a\hbar^2\omega) e^{a\hbar\omega} \right) \Big|_{a=0} \\
 &= \hbar(\omega - \delta) \frac{(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} + 1)}{2(e^{\beta\hbar(\omega-\delta)} - 1)} - \hbar\omega \frac{(e^{\beta\hbar\omega} + 1)}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} - \hbar \frac{\delta}{2} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{e^{\beta\hbar(\omega-\delta)}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right).
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Dessa forma podemos obter o rendimento a partir de:

$$\eta = \frac{W_T}{Q_{in}}. \tag{3.38}$$

Vamos analisar o gráfico obtido a partir da expressão do rendimento, para duas temperaturas bastante distintas (a temperatura do reservatório quente sendo um pouco mais que o dobro da temperatura do reservatório frio):

Figura 3.3 – Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 1.1\hbar\omega$, $k_B T' = 0.5\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. Como ocorre troca de calor significativa nas isocóricas (e não há um 'regenerador'), o rendimento não se aproxima tanto do rendimento de Carnot.

Fonte: Elaborada pelo autor

Apenas para mostrar que nosso resultado não depende apenas da razão das temperaturas, construímos outro gráfico no qual a eficiência clássica seria a mesma do gráfico anterior, apesar de a eficiência quântica mudar um pouco quantitativamente – qualitativamente os gráficos são bem semelhantes:

Figura 3.4 – Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 0.055\hbar\omega$, $k_B T' = 0.025\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. O rendimento de Carnot desse ciclo e do ciclo anterior são os mesmos, mas os rendimentos quânticos não são. Note que há uma diferença na região intermediária do gráfico.

Fonte: Elaborada pelo autor

O próximo gráfico possui isotermas bem próximas, devido a isso a troca de calor que nelas ocorre é pequena o suficiente para que a eficiência consiga ser comparada a de Carnot. No regime de δ 's grandes, a eficiência é próxima a de Carnot.

Figura 3.5 – Gráfico do rendimento obtido ao se efetuar o ciclo de maneira quase-estática versus o deslocamento (δ) de frequência do oscilador harmônico (em termos da frequência de oscilação inicial do oscilador, ω), com $k_B T = 3.0\hbar\omega$, $k_B T' = 2.9\hbar\omega$. A reta é apenas um guia para mostrar o valor do rendimento que seria obtido de acordo com a Termodinâmica clássica, para a máquina de Carnot. Note que faz sentido comparar as duas curvas, já que a proximidade das isothermas é suficiente para que ocorra pouca troca de calor durante as isocóricas.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.4 Função de distribuição de Trabalho

É evidente, a partir de tudo que foi mostrado até esse ponto, que muitos de nossos resultados (tanto a engenharia de nosso hamiltoniano quanto o cálculo do trabalho, do calor e do rendimento) dependem de possuímos um ciclo termodinâmico quântico cujos processos estejam razoavelmente próximos ao equilíbrio sempre, ou seja, são quase-estáticos. Com a engenharia em mãos, nosso objetivo agora será o de implementar um protocolo de medida da função de distribuição de trabalho, devido ao fato de que tal protocolo, além de valer para o caso quase-estático, também poderá ser utilizado para calcular o trabalho em regimes não quase-estáticos (ainda que o sistema envolvido continue tendo

que possuir acoplamentos fracos com o reservatório), de forma que é intrinsecamente mais próximo da implementação experimental. A verificação e o uso da igualdade de Jarzynski requer a determinação da distribuição de trabalho, além disso, requer que a parte do ciclo na qual se realiza o trabalho seja a isoterma – o que está por trás da nossa escolha do ciclo de Stirling. No trabalho da Ref.[67] implementa-se um protocolo que utiliza uma via interferométrica para medir-se a função de distribuição de trabalho através de uma ancilla.

Vamos fazer uma breve abordagem sobre as relações de flutuação quânticas; essa discussão é proveniente da Ref.[67]. Considere um processo pelo qual passa o sistema S , descrito pelo Hamiltoniano $\mathcal{H}(\lambda_t)$ dependente do parâmetro λ_t que é externamente controlado. Em $t = 0^-$, S está em contato e em equilíbrio com um reservatório de temperatura T (portanto, temperatura inversa $\beta = (k_B T)^{-1}$) e em equilíbrio com este, inicialmente, de forma que o sistema é 'preparado' no estado:

$$\rho_S^{th}(\lambda_0) = e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda_0)} / \mathcal{Z}(\lambda_0), \quad (3.39)$$

sendo λ_0 o parâmetro de trabalho e $\mathcal{Z}(\lambda) = Tr\{e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)}\}$ é a função de partição. A partir de $t = 0^+$, desacopla-se S do reservatório e se realiza um processo de mudança λ_t , de forma que o parâmetro vai de λ_0 até λ_τ . Por conveniência, decomponemos os hamiltonianos conectados através do processo da forma: $\mathcal{H}(\lambda_0) = \sum_n E_n(\lambda_0) |n\rangle\langle n|$ e $\mathcal{H}(\lambda_\tau) = \sum_m E_{m'}(\lambda_\tau) |m\rangle\langle m|$, com o parzinho $(E_n, |n\rangle)$ indicando o n -ésimo par autovalor-autoestado iniciais do Hamiltoniano, enquanto que $(E_{m'}, |m\rangle)$ indicando o m -ésimo par autovalor-autoestado finais do hamiltoniano. A distribuição de trabalho correspondente a tal transformação é dada por:

$$P_{\rightarrow}(W) \equiv \sum_{n,m} p_n^0 p_{m|n}^\tau \delta(W - (E_{m'} - E_n)). \quad (3.40)$$

Aqui, introduzimos a probabilidade p_n^0 – que pode ser obtida via Eq.(3.39) – de o sistema ser encontrado no estado $|n\rangle$ no tempo $t = 0$ e a probabilidade condicional $p_{m|n}^\tau$ de encontrá-lo em $|m\rangle$ no tempo τ se este estava em $|n\rangle$ inicialmente, evoluindo sob um propagador U_τ . $P_{\rightarrow}(W)$ envolve a estatística do estado inicial (dado por p_n^0) e as flutuações provenientes da estatística de medida (dada por $p_{m|n}^\tau$). Para nossos propósitos, é interessante definir a função característica de $P_{\rightarrow}$:

$$\xi(u, \tau) = \int dW e^{iuW} P_{\rightarrow}(W) = \text{Tr}\{[U_{\tau}^{\dagger} e^{iu(\mathcal{H}(\lambda_{\tau}))} U_{\tau} e^{-iu(\mathcal{H}(\lambda_0))} \rho_S^{th}(\lambda_0)]\}. \quad (3.41)$$

A partir dessa equação, a igualdade de Jarzynski é encontrada por $\xi(i\beta, \tau) = \langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$.

Consideremos o hamiltoniano $\mathcal{H}_S(t) = g(\lambda_t)h$, com h uma parte operacional que permanece imutável não importando qual é o processo responsável pela mudança do parâmetro de trabalho e especificado pela função $g(\lambda_t)$. Claramente $\mathcal{H}_S(t)$ comuta consigo mesmo e $U_{\tau} = e^{ih \int_0^{\tau} g(\lambda_t) dt}$ em todos instantes de tempo, ou seja, $[\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_f] = [U_{\tau}, \mathcal{H}_i] = [U_{\tau}, \mathcal{H}_f] = 0$ com $\mathcal{H}_i \equiv \mathcal{H}_S(0) = g(\lambda_0)h$ e $\mathcal{H}_f \equiv \mathcal{H}_S(\tau) = g(\lambda_{\tau})h$. A função característica então simplifica-se para:

$$\xi_S(u) = \text{Tr}_S\{[e^{i(\mathcal{H}_f - \mathcal{H}_i)u} \rho_S^{th}(\lambda_0)]\}, \quad (3.42)$$

que é completamente determinado pelas mudanças induzidas em $\mathcal{H}_S(t)$ pelo processo. Isso nos permite fazer um progresso na ilustração do esquema. Introduzamos um qubit auxiliar A , cujo papel é ajudar na medida de $\xi_S(u)$. Além disso considere a evolução do sistema $S-A$, $G(u)V(u)$, com $V(u) = e^{-i\mathcal{H}_i u} \otimes \mathbb{I}_A$ uma transformação local em S e $G(u)$ é controlado pela porta:

$$G(u) = \mathbb{I}_S \otimes |0\rangle\langle 0|_A + e^{-i(\mathcal{H}_f - \mathcal{H}_i)u} \otimes |1\rangle\langle 1|_A, \quad (3.43)$$

que aplica $e^{-i(\mathcal{H}_f - \mathcal{H}_i)u}$ ao estado de S apenas quando A está em $|1\rangle_A$ e não o afeta caso contrário. Portas com a forma $\mathbb{I}_S \otimes |0\rangle\langle 0|_A + \mathcal{U}_S \otimes |1\rangle\langle 1|_A$ (com $\mathcal{U}_S$ uma operação unitária para o sistema), que é claramente da forma de 3.43 e que podem ser gerados, por exemplo, por Hamiltonianos tendo a estrutura $\mathcal{O}_S \otimes |1\rangle\langle 1|_A$, com $\mathcal{O}_S$ um termo hamiltoniano apropriado.

Inspirados por esquemas do tipo de Ramsey para estimar parâmetros, o protocolo de [67] segue: prepara-se $|0\rangle_A$ e aplica-se uma transformação de Hadamard $H_A = (\sigma_{x,A} + \sigma_{z,A})/\sqrt{2}$ que transforma a preparação no autoestado da matriz de Pauli em x $|+\rangle_A = (|0\rangle_A + |1\rangle_A)/\sqrt{2}$. Então, aplicamos $G(u)V(u)$ em $\rho_S^{th} \otimes |+\rangle\langle +|_A$ e então sujeitamos A a uma

segunda transformação de Hadamard. A porta $G(u)$ estabelece as correlações quânticas entre A e S como a seguir mostra-se:

$$\rho_A = Tr_S[H_A G(u) V(u) (\rho_S^{th} \otimes |+\rangle\langle +|_A) V^\dagger(u) G^\dagger(u) H_A] = (\mathbb{I}_A + \alpha \sigma_{z,A} + \nu \sigma_{y,A})/2, \quad (3.44)$$

com $\alpha = Re(\xi_S)$ e $\nu = Im(\xi_S)$. Isso prova que protocolo é efetivo para a medida de $\xi_S(u)$ que é alcançada através da medida das magnetizações longitudinais e transversais $\langle \hat{\sigma}_{z,A} \rangle$ e $\langle \hat{\sigma}_{y,A} \rangle$ de A .

Em nosso caso particular, utilizaremos um protocolo parecido com esse da Ref. [67]. Para o cálculo da expansão isotérmica utilizaremos apenas $H_S(t) = \omega(t) a^\dagger a \sigma_x$ que no intervalo de 0 a τ vai de $\omega \rightarrow \omega - \tilde{\delta}$, já que o restante da engenharia de hamiltonianos que fizemos serve apenas para tornar a temperatura constante, ou seja, $\omega(t) = (\omega - \tilde{\delta} t/\tau) a^\dagger a$. Dessa forma, $H_f - H_i = -\tilde{\delta} a^\dagger a$ e $U(t) = e^{-i \int_0^t \omega(t) dt \sigma_x}$. Nosso protocolo tem algumas mudanças: ao invés de utilizarmos $H_A G(u) V(u)$, utilizaremos $U(u) = e^{-iu(H_f - H_i) \sigma_x}$, e utilizaremos o protocolo (que pode ser encontrado, por exemplo, em [19, 20]):

$$\begin{aligned} Tr_S\{U^\dagger \rho U \sigma_z\} &= Tr_S\{\rho U \sigma_z \tilde{U}^\dagger\} = Tr_S\{\rho(\cos(u(H_f - H_i)) \sigma_z - \sin(u(H_f - H_i)) \sigma_y)\} \\ &= Tr_S\{\rho(\cos(-u\tilde{\delta} a^\dagger a) \sigma_z - \sin(-u\tilde{\delta} a^\dagger a) \sigma_y)\}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

com:

$$\rho = \sum_n \frac{e^{-\beta \hbar \omega (n-1)}}{Z} |n\rangle\langle n| \otimes \frac{1}{2} \mathbb{I}, \quad (3.46)$$

sendo $Z^{-1} = \frac{e^{2\beta \hbar \omega}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$.

Dessa forma obtemos:

$$\xi_S(u) = Tr_S\{e^{i(-\tilde{\delta} a^\dagger a)} \rho_S^{th}(\lambda_0)\}, \quad (3.47)$$

cuja transformada de Fourier corresponde a:

$$P_{\rightarrow}(W) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\omega(m+1/2)} \delta(\tilde{\delta}m + W). \quad (3.48)$$

De forma que o operador ρ_A no nosso caso será dado pela expressão:

$$\begin{aligned} \rho_A &= \langle U\sigma_z U^\dagger \rangle = Tr\{\rho_S^{th}(\lambda_0)(\cos(-u\tilde{\delta}a^\dagger a))\sigma_z - \sin(-u\tilde{\delta}a^\dagger a)\sigma_y\} \\ &= (\alpha\sigma_{z,A} + \nu\sigma_{y,A})/2 = \frac{1}{2}(\sigma_{z,A}Re(\xi_S(u)) + \sigma_{y,A}Im(\xi_S(u))). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Logo obtem-se um termo que mostra concordância com o primeiro termo da Eq.(3.33), já que $P_{\rightarrow}(W)$ mostra apenas um único trabalho W que é referente à soma dos deslocamentos sofridos por cada nível, pesado pela população de cada nível, o que é basicamente o que a Eq.(3.33) denota. Operando da mesma maneira na parte do ciclo que (à temperatura menor) vai de $\omega - \tilde{\delta}$ a ω , obtem-se o outro termo, o que implica que a função de distribuição de trabalho será, para cada parte isocórica do ciclo, apenas uma delta de Dirac deslocada em relação a zero, sendo que a isoterma de maior temperatura possui um deslocamento igual ao primeiro termo de Eq.(3.33) e a isoterma de menor temperatura possui um deslocamento igual ao segundo termo de Eq.(3.33), de acordo com o nosso resultado anterior.

CAPÍTULO 4

OBSERVAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nessa dissertação abordamos alguns dos pontos de contato entre a Termodinâmica e a Mecânica Quântica, estudando a chamada "termodinâmica quântica", implementando um de seus ciclos no contexto de íons aprisionados, fazendo os cálculos do trabalho, calor e rendimento no regime quase-estático e obtendo um protocolo para a medida da função de distribuição de trabalho em tal contexto.

Implantamos a engenharia de reservatórios a partir do mapeamento da engenharia realizada em cavidades, sendo que tal mapa é estabelecido, em nosso caso, através do uso de lasers pulsados. Com o objetivo de obter tanto um espectro energético ajustável quanto um lindbladiano engenherado, utilizamos uma cadeia de dois íons aprisionados, cada qual interagindo com seu respectivo laser. A conjunção do lindbladiano engenherado com o natural permite que obtenhamos um lindbladiano que regula a temperatura efetiva do sistema via laser, enquanto que outro laser no outro grau de liberdade eletrônico do íon restante foi utilizado fora do regime de Lamb-Dicke de forma a alterar o espectro de maneira controlada. Com isso, procedemos ao cálculo do calor e do trabalho na máquina de Stirling (sem regenerador), no regime quase-estático, obtendo expressões que permitiram a confecção de gráficos do trabalho e do rendimento da máquina neste regime, os quais mostram tanto que o trabalho realizado sobre o sistema é negativo, quanto a tendência de alcançar a eficiência do ciclo de Carnot clássico em um determinado regime. Além disso nota-se que a eficiência que obtivemos não depende apenas da razão das temperaturas (como ocorre, por exemplo, na eficiência de Carnot).

Além disso, implementamos a função de distribuição de trabalho para o caso quase-

estático, obtendo uma distribuição na qual apenas um valor de trabalho é significativo. Tal resultado parece ser compatível com o fato de que num processo quase-estático, o estado sempre é conhecido, já que sempre cumpre a condição de estar em equilíbrio com o reservatório. Devido a isso, não há flutuações significativa na evolução do estado, o que acarretaria no que encontramos. É claro que seria interessante mostrar o que ocorreria no caso de possuírmos uma evolução que não fosse quase-estática, mas isso deverá ser feito futuramente.

Claramente, este trabalho não aborda todos aspectos do conexão entre a Termodinâmica e Mecânica Quântica, de forma que algumas das perspectivas futuras desse trabalho situam-se em estudá-la, abordando alguns temas atuais, como, por exemplo, a implementação de protocolos para a medida do comprimento termodinâmico (a partir das máquinas térmicas quânticas), além da possível utilização deste comprimento para uma compreensão mais aprofundada da dinâmica de sistemas longe do equilíbrio, e em particular do processo de transferência de informação quântica de sistemas quânticos quando em contato com o meio ambiente. Dentre os diversos outros problemas que remanescem em aberto, podemos destacar a possível relação entre os *no-go theorems* e a segunda lei da Termodinâmica; tal relação parece ser possível devido a investigações recentemente publicadas envolvendo a conexão entre o princípio de incerteza de Heisenberg e a segunda lei da Termodinâmica.

REFERÊNCIAS

- 1 SCOVIL, H. E. D.; SCHULZ-DUBOIS, E. O. Three-level masers as heat engines. *Physical Review Letters*, v. 2, n. 6, p. 262-263, 1959.
- 2 EINSTEIN, A.; PODOLSKI, B.; ROSEN, N. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?. *Physical Review*, v. 47, n. 10, p. 0777-0780, 1935.
- 3 BELL, J. S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics*, v. 1, n. 3, p. 195-200, 1964.
- 4 BELL, J. S. On the problem of hidden variables in quantum mechanics. *Review of Modern Physics*, v. 38, n. 3, p. 447-452, 1966.
- 5 ASPECT, A.; GRANGLER, P.; ROGER, G. Experimental tests of realistic local theories via Bell's theorem. *Physical Review Letters*, v. 47, n. 7, p. 460-463, 1981.
- 6 GIUSTINA, M.; MECH, A.; RAMELOW, S.; WITTMANN, B.; KOFLER, J.; BEYER, J.; LITA, A.; CALKINS, B.; GERRITS, T.; NAM, S. W.; URSIN, R.; ZEILINGER, A. Bell violation using entangled photons without the fair-sampling assumption. *Nature*, v. 497, n. 7448, p. 227-230, 2013.
- 7 LEIBFRIED, D.; BLATT, R.; MONROE, C.; WINELAND, D. J. Quantum dynamics of a single trapped ion. *Reviews of Modern Physics*, v. 75, n. 1, p.281-324, 2003.
- 8 TURCHETTE, Q. A.; WOOD, C. S.; KING, B. E.; MYATT, C. J.; LEIBFRIED, D.; ITANO,

W. M.; MONROE, C.; WINELAND, D. J. Deterministic entanglement of two trapped ions. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 17, p. 3631-3634, 1998.

9 BRUNE, M.; HAGLEY, E.; DREYER, J.; MAITRE, X.; MAALI, A.; WUNDERLICH, C.; RAIMOND, J. M. ; HAROCHE, S. Observing the progressive decoherence of the 'meter' in a quantum measurement. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 24, p. 4887-4890, 1996.

10 MONROE, C.; MEEKHOF, D. M.; KING, B. E.; ITANO, W. M.; WINELAND, D. J. Demonstration of a fundamental quantum logic gate. *Physical Review Letters*, v. 75, n. 25, p. 4714-4717, 1995.

11 MONROE, C.; MEEKHOF, D. M.; KING, B. E.; WINELAND, D. J. A Schrodinger cat superposition state of an atom. *Science*, v. 272, n. 5265, p. 1131-1136, 1996.

12 MEEKHOF, D. M.; MONROE, C.; KING, B. E.; ITANO, W. M.; WINELAND, D. J. Generation of nonclassical motional states of a trapped atom. *Physical Review Letters*, v. 76, n. 11, p. 1796-1799, 1996.

13 LEIBFRIED, D.; MEEKHOF, D. M.; KING, B. E.; MONROE, C.; ITANO, W. M.; WINELAND, D. J. Experimental determination of the motional quantum state of a trapped atom. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 21, p. 4281-4285, 1996.

14 BRATTKE, S.; VARCOE, B. T. H.; WALTHER, H. Generation of photon number states on demand via cavity quantum electrodynamics. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 16, p. 3534-3537, 2001.

15 BRUNE, M.; SCHMIDT-KALER, F.; MAALI, A.; DREYER, J.; HAGLEY, E.; RAIMOND, J. M.; HAROCHE, S. Quantum rabi oscillation: a direct test of field quantization in a cavity. *Physical Review Letters*, v. 76, n. 11, p. 1800-1803, 1996.

16 KNIGHT, P. The discrete charm of the photon. *Nature*, v. 380, n. 6573, p. 392-393, 1996.

17 JAMES, D. F. V. Quantum dynamics of cold trapped ions with application to quantum computation. *Applied Physics B*, v. 66, n. 2, p. 181-190, 1998.

- 18 SØRENSEN, A.; MØLMER, K. Quantum computation with ions in thermal motion. *Applied Physics B*, v. 82, n. 9, p. 1971-1974, 1999.
- 19 GERRITSMA, R.; KIRCHMAIR, G.; ZHRINNGER, F.; SOLANO, E.; BLATT, R.; ROOS, C. F. Quantum simulation of the Dirac equation. *Nature*, v. 463, n. 7277, p. 68-72, 2010.
- 20 GERRITSMA, R.; LANION, B. P.; KIRCHMAIR, G.; ZHRINNGER, F.; HEMPEL, C.; CASANOVA, J.; GARCIA-RIPOLL, J. J.; SOLANO, E.; BLATT, R.; ROOS, C. F. Quantum simulation of the Klein paradox with trapped ions. *Physical Review Letters*, v. 106, n. 6, p. 0503-1 - 0503-4, 2011.
- 21 SHOR, P. W. Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory. *Physical Review A*, v. 52, n. 4, p. R2493-R2496, 1995.
- 22 STEANE, A. M. Error correcting codes in quantum theory. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 5, p. 793-797, 1996.
- 23 STEANE, A. M. *Introduction to quantum computation and information*. Singapore: World Scientific, 1999. ISBN 0471164348.
- 24 POYATOS, J. F.; CIRAC, J. I.; ZOLLER, P. Quantum reservoir engineering with laser cooled trapped ions. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 23, p. 4728-4731, 1996.
- 25 MYATT, C. J.; KING, B. E.; TURCHETTE, Q. A.; SACKETT, C. A.; KIELPINSKI, D.; ITANO, W. M.; MONROE, C.; WINELAND, D. J. Decoherence of quantum superposition through coupling to engineered reservoirs. *Nature*, v. 403, n. 6767, p. 269-273, 2000.
- 26 CARVALHO, A. R. R.; MILMAN, P.; DE MATOS FILHO, R. L.; DAVIDOVICH, L. Decoherence, pointer engineering, and quantum state protection. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 22, p. 4988-4991, 2001.
- 27 LUTKENHAUS, N.; CIRAC, J. I.; ZOLLER, P. Mimicking a squeezed-bath interaction: quantum-reservoir engineering with atoms. *Physical Review Letters*, v. 57, n. 1, p. 548-558, 1998.

- 28 AGARWAL, G. S.; SCULLY, M. O.; WALTHER, H. Inhibition of coherence due to decay in a continuum. *Reviews of Modern Physics*, v. 86, n. 19, p. 4271–4274, 2001.
- 29 PRADO, F. O.; DUZZIONI, E. I.; MOUSSA, M. H. Y.; DE ALMEIDA, N. G.; VILLAS-BÔAS, C. J. Nonadiabatic coherent evolution of two-level systems under spontaneous decay. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 7, p. 073008-1 – 073008-4, 2009.
- 30 ZANARDI, P.; RASETTI, M. Noiseless quantum codes. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 17, p. 3306–3309, 1997.
- 31 LIDAR, D. A.; CHUANG, I. L.; WHALEY, K. B. Decoherence-free subspaces for quantum computation. *Physical Review Letters*, v. 81, n. 12, p. 2594–2597, 1998.
- 32 BOSCO, A. R. M.; NEMES, M. C. Searching for decoherence-free subspaces in cavity quantum electrodynamics. *Physical Review A*, v. 70, n. 5, p. 053825-1 – 053825-8, 2004.
- 33 LIDAR, D. A.; WHALEY, K. B. *Decoherence-free subspaces and subsystems*. Berlim: Springer-Verlag, 2003. ISBN 978-3-540-40223-7.
- 34 KNILL, E.; LAFLAME, R.; VIOLA, L. Theory of quantum error correction for general noise. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 11, p. 2525–2528, 2000.
- 35 DE PONTE, M. A.; MIZRAHI, S. S.; MOUSSA, M. H. Y. Relaxation and decoherence-free subspaces in networks of weakly and strongly coupled resonators. *Annals of Physical*, v. 322, n. 9, p. 2077–2084, 2007.
- 36 JARZYNSKI, C. Equalities and inequalities: irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 1, n. 2, p. 329–351, 2011.
- 37 JARZYNSKI, C. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 14, p. 2690–2693, 1997.
- 38 BENDER, C. M.; BRODY, D. C.; MEISTER, B. K. Quantum mechanical Carnot engine. *Journal of Physics A – mathematical and general*, v. 33, n. 24, p. 4427–4436, 2000.

- 39 QUAN, H. T.; ZHANG, P.; SUN, C. P. Quantum heat engine with multilevel quantum systems. *Physical Review Letters*, v. 124, n. 1, p. 41-53, 2005.
- 40 QUAN, H. T.; LIU, Y. X.; SUN, C. P.; NORI, F. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. *Physical Review E*, v. 76, n. 3, p. 031105-1 – 031105-18, 2007.
- 41 QUAN, H. T. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines II. *Physical Review E*, v. 79, n. 4, p. 041129-1 – 041129-10, 2009.
- 42 KIEU, T. D. The second law, Maxwell's demon, and work derivable from quantum heat engines. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 14, p. 140403-1 – 140403-4, 2004.
- 43 FELDMANN, T.; KOSLOFF, R. Performance of discrete heat engines and heat pumps in finite time. *Physical Review E*, v. 61, n. 5, p. 4474 – 4790, 2000.
- 44 KOSLOFF, R.; FELDMANN, T. Discrete four-stroke quantum heat engine exploring the origin of friction. *Physical Review E*, v. 65, n. 5, p. 055102-1 – 055102-4, 2002.
- 45 SCULLY, M. O.; ZUBAIRY, M. S.; AGARWAL, G. S.; WALTHER, H. Extracting work from a single heat bath via vanishing quantum coherence. *Science*, v. 299, n. 5608, p. 862-864, 2003.
- 46 SCULLY, M. O. Quantum afterburner: improving the efficiency of an ideal heat engine. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 5, p. 050602-1 – 050602-4, 2002.
- 47 CORREA, L. A.; PALAO, J. P.; ALONSO, D.; ADESSO, G. *Quantum-enhanced absorption refrigerators*. 2014. arXiv:1308.4174. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2014NatSR...4E3949C>
- 48 ROSSNAGEL, J.; ABAH, O.; SCHMIDT-KALER, F.; SINGER, K.; LUTZ, E. *Nanoscale heat engine beyond the Carnot limit*. 2014. arXiv:1308.5935. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2014PhRvL.112c0602R>
- 49 BERGENFELDT, C.; SAMUELSSON, P.; SOTHMANN, B.; FLINDT, C.; BÜTTIKER, M. Hybrid microwave-cavity heat engine. *Physical Review Letters*, v. 112, n. 7, p. 076803-1 – 076803-5, 2014.

- 50 BLICKLE, V.; BECHINGER, C. Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine. *Nature Physics*, v. 8, n. 2, p. 143-146, 2012.
- 51 ABAH, O.; ROSSNAGEL, J.; JACOB, G.; SCHMIDT-KALER, F.; SINGER, K.; LUTZ, E. Single-ion heat engine at maximum power. *Physical Review Letters*, v. 109, n. 20, p. 203006-1 - 203006-6, 2012.
- 52 KOSKI, J.V.; MAISI, V.F.; PEKOLA, J.P.; AVERIN, D.V. *Experimental realization of a Szilard engine with a single electron*. 2014. arXiv:1402.5907. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2014arXiv1402.5907K>>
- 53 ZHANG, K.; BARIANI, F.; MEYSTRE, P. *A quantum optomechanical heat engine*. 2014. arXiv:1402.6746. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2014arXiv1402.6746Z>>
- 54 CHUAN, T.K.; KASZLIKOWSKI, D. E. *Composite particles and the Szilard engine*. 2013. arXiv:1308.1525. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1308.1525C>>
- 55 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1965. ISBN 0070518009.
- 56 CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Singapore: John Wiley Sons, 1985. ISBN 0471862568.
- 57 KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. *Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*. Chichester: John Wiley Sons, 1998. ISBN 0471973947.
- 58 FERMI, E. *Thermodynamics*. New York: Dover Publications, 1936. ISBN 048660361X.
- 59 REICHL, L. *A modern course in statistical physics*. New York: John Wiley Sons, 1998. ISBN 3527407820.
- 60 PLISCHKE, M.; BERGERSEN, B. *Equilibrium statistical physics*. Singapore: World Scientific, 1994. ISBN 9812561552.

- 61 SCHWABL, F. *Statistical mechanics*. Berlin: Springer-Verlag, 2006. ISBN 978-3-540-36217-3.
- 62 WALLS, D. F.; MILBURN, G. J. *Quantum optics*. Berlin: Springer-Verlag, 2008. ISBN 3642066763.
- 63 ENGLERT, B. G.; MORIGI, G. *On coherent evolution in noisy environments*. Berlin: A. Bucjleiter and K. Hornberger, 2002. p.55
- 64 BLATT, R.; WINELAND, D. J. Entangled states of trapped atomic ions. *Nature*, v. 453, n. 7198, p. 1008-1015, 2008.
- 65 CROOKS, G. E. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Physical Review E*, v. 60, n. 3, p. 2721-2726, 1999.
- 66 BATALHÃO, T.; SOUZA, A. M.; MAZZOLA, L.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; GOOLD, J.; DE CHIARA, G.; PATERNOSTRO, M.; SERRA, R. M. *Experimental reconstruction of work distribution and verification of fluctuation relations at the full quantum level*. 2013. arXiv:1308.3241. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1308.3241B>>
- 67 MAZZOLA, L.; DE CHIARA, G.; PATERNOSTRO, M. Measuring the characteristic function of the work distribution. *Physical Review Letters*, v. 110, n. 23, p. 230602-1 - 230602-5, 2013.
- 68 DORNER, R.; CLARK, S. R.; HEANEY, L.; FAZIO, R.; GOOLD, J.; VEDRAL, V. Extracting quantum work statistics and fluctuation theorems by single-qubit interferometry. *Physical Review Letters*, v. 110, n. 23, p. 230601-1 - 230601-5, 2013.
- 69 SCHMIDT-KALER, F.; HÄFFNER, H.; RIEBE, M.; GULDE, S.; LANCASTER, G. P. T.; DEUSCHLE, T.; BECHER, C.; ROOS, C. F.; ESCHNER, J.; BLATT, R. Realization of the Cirac-Zoller controlled-NOT quantum gate. *Nature*, v. 422, n. 6930, p. 408-411, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A

OPERADOR DENSIDADE

Suponhamos um hamiltoniano de um sistema total dado por:

$$H = H_S + H_R + H_{int}. \quad (\text{A.1})$$

H_S representa os graus de liberdade do sistema, H_R representa os graus de liberdade do reservatório e H_{int} representa os graus de liberdade do sistema que interagem com os graus de liberdade do reservatório – mediados por uma determinada interação.

Para descrever apenas o estado do sistema de interesse é necessário que o ambiente atue nesse (via hamiltoniano de interação, que emaranhará, em quase todos casos, o sistema e o reservatório) e focar-se apenas nos graus de liberdade do sistema de interesse; a consequência de se optar por descrever a dinâmica de um subsistema gera (em geral) a impossibilidade da utilização do vetor de onda para descrever a dinâmica do subsistema, de forma que utiliza-se o operador densidade, que nada mais é que um ensemble estatístico de estados puros.

Além de descrever a dinâmica de um subsistema, o operador densidade pode ser usado para descrever tanto estados puros (estados descritíveis por vetores de estado) quanto misturas estatísticas (estados não descritos por vetores de estado, mas que representam ensembles de estados puros) e é denotado por:

$$\rho = \sum_i \sum_j a_{ij} |\psi_i\rangle \langle \psi_j|. \quad (\text{A.2})$$

Como ρ é hermitiano ^a uma propriedade imediata de ρ é:

$$Tr\{\rho\} = \sum_k \sum_i \sum_j a_{ij} \langle \psi_k | \psi_i \rangle \langle \psi_j | \psi_k \rangle = \sum_i a_{ii} \equiv \sum_i p_i = 1. \quad (A.3)$$

O valor esperado de um operador no formalismo do operador densidade é:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = Tr\{\mathcal{O}\rho\} = \sum_k \sum_i p_i \langle \psi_k | \mathcal{O} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi_k \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \mathcal{O} | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \langle \mathcal{O} \rangle_i. \quad (A.4)$$

^a Como ρ é um operador hermitiano, é sempre possível diagonalizá-lo, de forma que sempre há uma transformação aplicável a ρ que o diagonaliza de forma a termos, de forma geral:

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|; \quad \sum_i p_i = 1.$$

O que claramente nos dá:

$$Tr\{\rho\} = \sum_k \sum_i p_i \langle \psi_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi_k \rangle = \sum_i p_i = 1.$$