UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MILLENA LOGRADO DOS SANTOS

Máquinas quânticas térmicas e magnéticas

São Carlos
2015

MILLENA LOGRADO DOS SANTOS

Máquinas quânticas térmicas e magnéticas

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

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Diogo de Oliveira Soares
Pinto

Versão Corrigida
(versão original na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2015

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.

Logrado dos Santos, Millena
Máquinas quânticas térmicas e magnéticas / Millena
Logrado dos Santos; orientador Diogo Oliveira
Soares Pinto - versão corrigida -- São Carlos, 2015.
84 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. Máquinas térmicas quânticas. 2. Termodinâmica para sistemas quânticos. 3. Máquinas magnéticas. 4. Ciclo de Otto. I. Oliveira Soares Pinto, Diogo, orient. II. Título.

Aos meus pais Rosineyla Logrado e Silmar Gonçalves
com muita gratidão por toda dedicação e paciência que tiveram comigo.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos iniciais a minha família, base de tudo, onde tive os melhores momentos da minha vida e ainda os tenho. Os maiores agradecimentos ficam para a minha mãe e pro meu pai. Minha mãe sempre acreditou em mim, e me motivou a cada obstáculo a seguir em frente e foi a primeira a segurar minha mão quando eu quis (pular no abismo e) fazer o curso de física, portanto, todas as contas dessa dissertação vão pra ela. Ao meu pai agradeço por me ensinar a lutar pelo que eu quero, ultrapassar o limite da vontade pra alcançar o meu objetivo e por me ensinar que devo ligar pra ele quando, preciso “de um negão pra fazer força”. Agradeço ao meu irmão pelas melhores recordações da minha infância, por ser confidente e me fazer dar minutos de gargalhada por qualquer “pula cachorro que o chão tá quente”. Agradeço também aos meus dois avós paternos que infelizmente já faleceram e de quem guardo poucas e boas recordações, ao meu avô materno, que me fez ganhar uma gincana porque me ensinou a pesar boi em balança analógica e minha avó materna que sempre me fez minhas vontades já que “mãe ensina e avó estraga”. Agradeço a ela também por todas as farofas de alho da minha vida. A todos os meus tios e primos que tomam tequila, cantam sertanejo de raiz comigo, tomam sorvete de côco (vulgo sorvete de água), vão pra “beira do brejo” fazer churrasco e que animam minhas férias. Amo cada pessoa da minha família, pois cada um deles é uma fração da minha alegria.

Meus agradecimentos a amigos que eu tenho pra vida e que considero família. Em especial ao Kvera (Everton), por me ensinar a tomar cerveja, por me suportar nos momentos mais estressantes da minha vida (entre eles época em que estava escrevendo essa dissertação) e por ser super prestativo. Quando precisei contar com você, você nunca falhou. A Belle (Izabelle), meu Cérebro, que sempre abraçou pilares comigo e com quem, mesmo uma distância de 3000km há 6 anos, se mantém amiga para todas as horas, o meu muito obrigado. Ao Pudim que é o De Chico (Fernando César) um super obrigada, pelo carinho, atenção, por acreditar que a Mongólia fica na África e pelas absurdas quantidade de horas jogadas fora ao longo de 3 anos no banquinho na frente da biblioteca ou na própria biblioteca. Por fim e não menos importante ao Sama (Francisco Domenegueti) pela extrema paciência e atenção comigo ao longo desses anos e por me ajudar nos momentos mais críticos meus: provas, problemas pessoais, seminários do Djalma e dissertação. Vocês são pessoas carimbadas no meu coração para sempre.

A pessoas que além de amigas e tornarem meus dias mais alegres, me ajudaram diretamente no mestrado ou na dissertação agradeço também ao Tahzib (Rafael) e ao Burca

(Uilson) que sempre foram muito prestativos e se mostraram dispostos no que podiam e não podiam ajudar.

Aos amigos que conheci na graduação e que foram amigos, professores, conselheiros e por vezes família. Algum dos melhores anos da minha vida foi graças a vocês: Benzão (Jéssica M.), Mindu (Luíz Henrique), Tutu (Arthur), Arte (Mateus), Camarão (Caio), Jordan (Gustavo), Bizorro (Cleverson), Velma (Jéssica D.), Nathália, Tesla (Diogo) e não menos importante Epson (volta logo, seu lindo!!!). Vocês fizeram esses 4 anos se tornar muito mais intenso e valer a pena.

A amizades que tenho de diversos outros lugares: Jungen Mädchen vom Deutchen: Zimone, Kah, Fabi, Isabela e Iarão juntamente a J. Chistoph, Fernandinho, Anderson, Gabriel, Otávio, Paulo Ortega, todo o pessoal das danças, Keila Reis, Rafaela Pesci, o pessoal do “lab de cima” (Elton, Rodrigo, Dani El, Arthur, Chris, Camilão, Mari, Roberson, Cidão), ao pessoal do meu grupo e da minha sala (Diego, Charlito, Giovanni e Oigres) e o Cezão da portaria.

Por fim, e talvez os mais importantes, queria agradecer a profissão mais fundamental e por vezes menos valorizada: meu eterno agradecimento aos professores. Eles sempre deram o melhor de si mesmo e sempre se mantiveram perseverantes na área da educação.

Agradeço ao meu orientador Diogo de Oliveira, pelas conversas, risadas, conselhos sobre cerveja que não dão ressaca (farei o teste no fim do mestrado) e claro, pela orientação no meu mestrado, sempre dedicado em tirar dúvidas esclarecer problemas e sempre muito calmo quanto a decisões pessoais.

Agradeço a professores da graduação e pós-graduação que me ajudaram muito entre eles destaco os professores Leonardo Maia e Rodrigo Pereira. Agradeço a paciência e atenção que dedicaram a mim quando precisei do tempo de vocês.

E talvez os 3 mais importantes professores da minha vida que me deram o real exemplo do que é ser um exímio professor e que talvez nunca lerão essa dedicatória: Almir, professor de física maluco da minha 8ª série que me fez amar física e me fez ter certeza que queria ser tão louca quanto ele. Ari, professor de matemática e geometria da minha 6ª e 7ª séries que me fez amar matemática, porque até então eu odiava. Sandra, professora que me alfabetizou e que foi o primeiro exemplo de melhor professora na minha vida, dedico a você todo o texto escrito aqui. Vocês 3 serão eternamente exemplos pra mim.

Por fim agradeço as agências de fomento Capes, CNPQ e Fapesp.

"Os seus problemas você deve esquecer, isso é viver, é aprender... Hakuna Matata"

Timão e Pumba

RESUMO

LOGRADO-SANTOS, M. **Máquinas quânticas térmicas e magnéticas**. 2015. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015

A Termodinâmica foi concebida através da observação da eficiência no funcionamento mecânico de máquinas que dependiam da troca de temperatura e calor com meio. O paradigma de modelo nesses estudos foram máquinas idealizadas que operavam em ciclos tais como o ciclo de Carnot (o mais eficiente possível) e o ciclo de Otto. Esses ciclos de operação das máquinas ditas térmicas podem ser decompostos em trechos em que processos termodinâmicos, tais como adiabático e isotérmico, atuam. Contudo, embora a compreensão da eficiência no funcionamento dessas máquinas tenha sido o primeiro passo, esta teoria não ficou limitada a tal, se desenvolvendo ao ponto de ser considerada um dos pilares da Física moderna. Atualmente tem-se visto um crescimento substancial dos estudos da Termodinâmica considerando sistemas pequenos e/ou fora do equilíbrio termodinâmico. Resultados curiosos têm sido obtidos quando considerados sistemas pequenos tais que efeitos quânticos têm grande relevância. Nesta situação surge o que tem sido chamado de Termodinâmica quântica: as leis da Termodinâmica sendo obtidas a partir de flutuações descritas pela Mecânica Quântica. Naturalmente, um dos primeiros problemas a ser tratado nesta nova circunstância foi a eficiência de máquinas térmicas. Para a descrição dessas máquinas quânticas foi-se primeiro construído o que seriam os diferentes processos termodinâmicos que guiam o funcionamento da mesma. Baseado nesses resultados, as versões quânticas dos ciclos de Carnot e Otto, através dos quais essas máquinas operavam, foram também determinados e as propriedades das máquinas térmicas puderam ser exploradas e comparadas com seu análogo clássico. Nesta dissertação estudaremos diferentes tipos de máquinas térmicas operando no ciclo de Otto. Essas máquinas são descritas por Hamiltonianos de dois spins $1/2$ que apresentam interação. Algumas características desses Hamiltonianos são exploradas e o papel das mesmas sobre a eficiência da máquina foram determinados. Comparamos também esta eficiência com os limites dados pelo ciclo de Carnot e o limite dado pela situação em que o acoplamento entre os spins é nulo. Diferentes situações físicas são exploradas e suas consequências determinadas. Por fim, proporemos algumas discussões sobre o papel da Mecânica Quântica no funcionamento destas máquinas.

Palavras-chave: Termodinâmica. Sistemas quânticos. Ciclo de Otto. Máquinas térmicas.

ABSTRACT

LOGRADO-SANTOS, M. **Thermal and magnetical quantum machines**. 2015. 84 p.
Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015

Thermodynamics was conceived by observing the efficiency of the mechanical operation of machines that depended on the temperature and heat exchange with the surroundings. The paradigm model in these studies were idealized machines operating in cycles such as the Carnot cycle (the most efficient one) and the Otto cycle. These thermal operating cycles of the machines can be decomposed into parts that thermodynamic processes, such as isothermal and adiabatic, act. However, while the understanding of efficiency in the functioning of these machines has been the first step, this theory was not limited to this, being developed the point of being considered one of the pillars of modern Physics. Currently, it has seen a substantial growth of Thermodynamics studies considering small systems and / or out of equilibrium thermodynamical systems. Curious results have been obtained when considered small systems such that quantum effects are highly relevant. In this situation arises what has been called quantum thermodynamics: the laws of thermodynamics being derived from fluctuations described by Quantum Mechanics. Of course, one of the problems to be addressed in the new condition was the efficiency of heat engines. For a description of these quantum machines first was built what would be the different thermodynamical processes that guide the operation. Based on these results, the quantum versions of Carnot and Otto cycles, through which these machines operate, were also determined and the properties of thermal machines could be explored and compared with its classical analog. This thesis will study different types of heat engines operating in Otto cycle. Such machines are described by two spin $1/2$ Hamiltonian presenting interaction. Some characteristics of these Hamiltonians are explored and the role of them on the machine efficiency were determined. We also compared this efficiency with the limits given by the Carnot cycle and the limit given by the situation which the coupling between the spins is zero. Different physical situations are explored and its consequences determined. Finally, we propose some discussions about the role of quantum mechanics in the operation of these machines.

Keywords: Thermodynamical. Quantum system. Otto cycle. Thermal machines.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Ciclo de Carnot para um gás qualquer, onde há o calor absorvido e rejeitado pelo ciclo no processo isotérmico e o valor do banho térmico gelado e quente T_1 e T_227
- Figura 2.2 – Ciclo de Otto representado por um gráfico PV, onde a variação de temperatura vai de T_h máximo a T_l mínimo e o sistema fica entre os volumes V_h e V_l28
- Figura 2.3 – Representação genérica de uma máquina térmica quântica. Nos primeiro e terceiro processos, o sistema recebe calor e cede calor ao banho, respectivamente (note a mudança na probabilidades dos níveis de ocupação). Nos segundo e quarto processos é realizado trabalho no sistema (variação nos níveis de energia).....30
- Figura 2.4 – Representação de um processo isocórico, onde há apenas alteração dos níveis de energia sem alteração de probabilidade de ocupação de cada nível.....32
- Figura 2.5 – Representação de um processo isocórico, onde há apenas alteração dos níveis de energia sem alteração de probabilidade de ocupação de cada nível, onde E_i^h e E_i^l são as energias dessa substância nesse processo.....33
- Figura 2.6 – Esquema do ciclo de Carnot para ciclos termodinâmicos quânticos. T_h é a temperatura da fonte quente e T_l a temperatura da fonte fria para um sistema de dois níveis. Note que o gráfico é de probabilidade de ocupação de um estado por nível de energia34
- Figura 2.7 – Esquema do ciclo de Otto para ciclos termodinâmicos quânticos. Curvas se preto e azul pontilhadas são isotérmicas. Os processos de $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$ são os adiabáticos e os $C \rightarrow D$ e $A \rightarrow B$ e esses são os isocóricos35
- Figura 3.1 – Esquema do ciclo de Otto, demonstrando em cada processo a ser feito, qual o estágio final e quais são as probabilidades do sistema37
- Figura 3.2 – Gráfico do cruzamento dos níveis de energia, mostrando possíveis trocas que não podem ocorrer nas posição das autoenergias39
- Figura 3.3 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$ 44

Figura 3.4 – O primeiro gráfico é de rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$	45
Figura 3.5 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$	46
Figura 3.6 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4$, $J_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$	50
Figura 3.7 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$	51
Figura 3.8 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$	52
Figura 3.9 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z > B$	54
Figura 3.10 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z < B$	54
Figura 3.11 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z = 0$	55
Figura 3.12 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z = B$	55
Figura 3.13 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 0$..	61
Figura 3.14 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 1$..	62
Figura 3.15 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 1.9$..	63

- Figura 3.16 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 0$64
- Figura 3.17 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 1$65
- Figura 3.18 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 3$66
- Figura 3.19 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 0$67
- Figura 3.20 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 1$68
- Figura 3.21 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 1.5$69
- Figura 3.22 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4$, $J_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 0$72
- Figura 3.23 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é da derivada da função rendimento. O segundo gráfico é a derivada do rendimento de Otto por campo magnético e o terceiro gráfico é calor e trabalho por B. Para todos os gráficos os valores utilizados foram $J_1 = 4$, $J_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 1.5$ 73
- Figura 3.24 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4$, $J_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 3$74
- Figura 3.25 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 0$75
- Figura 3.26 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 2$76

- Figura 3.27 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 4.2$ 77
- Figura 3.28 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = .5$, $J_z = 0$ 78
- Figura 3.29 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é de calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 2.5$ 79
- Figura 3.30 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é de calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 5$ 80

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Tabela referente aos níveis de energia, rotulação de cada um (1, 2, 3 e 4) e respectivos autoestados do sistema.....39
- Tabela 2 - Primeiro gráfico de rendimento por J e o segundo de calor e trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5.53$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	ASPECTOS CLÁSSICOS E QUÂNTICOS DA TERMODINÂMICA	23
2.1	TERMODINÂMICA CLÁSSICA	23
2.1.1	<i>Processo Reversível e Irreversível</i>	<i>23</i>
2.1.2	<i>Primeira Lei da Termodinâmica</i>	<i>24</i>
2.1.3	<i>Processos Termodinâmicos</i>	<i>24</i>
2.1.4	<i>Segunda lei da Termodinâmica</i>	<i>26</i>
2.1.5	<i>Ciclo Reversíveis Termodinâmicos</i>	<i>27</i>
2.2	TERMODINÂMICA QUÂNTICA.....	30
2.2.1	<i>Primeira Lei da Termodinâmica</i>	<i>30</i>
2.2.2	<i>Processos Termodinâmicos</i>	<i>32</i>
2.2.3	<i>Ciclos Reversíveis Termodinâmicos</i>	<i>34</i>
3	MÁQUINAS TÉRMICAS OPERANDO NO CICLO DE OTTO	37
3.1	MODELO DE HEISENBERG	38
3.1.1	<i>Variação do parâmetro J</i>	<i>41</i>
3.1.2	<i>Variação do campo magnético</i>	<i>47</i>
3.2	MODELO COM ANISOTROPIA	53
3.2.1	<i>Variação do parâmetro J</i>	<i>57</i>
3.2.2	<i>Variação do campo magnético</i>	<i>69</i>
4	CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO.....	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Termodinâmica quântica é o estudo da dinâmica do calor e do trabalho em um sistema quântico. (1) A generalização das máquinas térmicas clássicas para um sistema quântico com poucos graus de liberdade tem atraído a atenção e vem sendo estudada por alguns anos. Recentemente uma infinidade de investigações vem sendo feitas a fim de explorar tais sistemas. Entre os estudo, cita-se a investigação da validade da segunda lei da termodinâmica, (2-3) propriedades exóticas nos resultados de eficiência em máquinas quânticas térmicas, (4-6) extração de trabalho a partir de um único banho térmico (7) e desaparecimento da coerência quântica (8) além de aplicações em nanotecnologia e informação quântica. (9-11) A validade da segunda lei da termodinâmica será o foco deste estudo.

Carnot mostrou que um ciclo termodinâmico clássico atinge rendimento máximo quando os processos realizados no mesmo são duas isotérmicas e duas adiabáticas, todas reversíveis. (12) No entanto não se sabe se tais análises feitas para sistemas clássicos irão ser gerais o suficiente para atender até mesmo os sistemas quânticos. O foco desse estudo se concentrará na comparação do ciclo quântico de Otto com o ciclo quântico de Carnot.

Serão montando dois diferentes máquinas térmicas, cada uma delas operando com seus respectivos Hamiltonianos e matriz densidade. O ciclo será manipulado através de duas fontes, sendo uma quente e outra fria, a fim de sofrer duas transformações isobáricas e duas adiabáticas (todas as quatro transformações são reversíveis). A partir desses processos consegue-se produzir calor e trabalho devido às mudanças de probabilidades de ocupação de cada estado e devido às mudanças nos autovalores.

Dessa forma é possível calcular o calor absorvido e liberado pelo sistema, que por sua vez permite os cálculos do trabalho realizado pelo sistema e do rendimento do mesmo. Com tais variáveis termodinâmicas é possível discutir os efeitos da temperatura, do campo magnético e de um fator de acoplamento entre os spins do sistema sobre essas eficiências de cada um dos dois sistemas. Além disso, esse estudo possibilita a análise da comparação entre ciclo de Otto para sistema quânticos e o ciclo de Carnot também para sistemas quânticos. Dessa forma, é possível discutir a validade da segunda lei da termodinâmica.

Esse trabalho está dividido da seguinte forma: No capítulo 2 comenta-se sobre a Termodinâmica para regimes clássicos, definindo conceitos essenciais como reversibilidade, primeira lei da termodinâmica, calor, trabalho, entre outros. Em um segundo tópico do mesmo capítulo, generalizamos a Termodinâmica para sistemas quânticos com os quais iremos

trabalhar e explicamos como são interpretados esses mesmo conceitos já conhecidos classicamente, portanto generaliza-se nessa parte, por exemplo, a primeira lei da termodinâmica, mostrando como se comporta processos isotérmicos, isocóricos e adiabáticos. No Capítulo 3 falamos sobre os dois modelos que foram escolhidos para serem estudados, são eles o modelo de Heisenberg e o modelo de Heisenberg XXZ, que apresenta uma assimetria em z , é possível discutir, através de cada gráfico, a influência que uma anisotropia pode vir a causar na Termodinâmica desses sistemas, analisando em cada gráfico o trabalho, calor e rendimento. No Capítulo 4 concluímos com as perspectivas e conclusões desse trabalho, mostrando o que foi visto de resultados importantes em cada ciclo e quais as futuras perspectivas para esse estudo.

2 ASPECTOS CLÁSSICOS E QUÂNTICOS DA TERMODINÂMICA

2.1 TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Termodinâmica é um estudo fenomenológico regido por leis empíricas que são governadas pelo comportamento térmico de corpos macroscópicos. (12) Este estudo baseia-se, basicamente, nos estados de equilíbrio termodinâmico (em que se define pressão, volume, temperatura, por exemplo)

A análise de um sistema termodinâmico em um processo é igualmente interessante, no entanto, esta análise é um processo que cuja do equilíbrio termodinâmico. Como exemplo podemos citar um gás em expansão. Com estado inicial estando em equilíbrio, é possível medir variáveis termodinâmicas como pressão, volume e temperatura. Durante a expansão livre do mesmo, não conseguimos realizar medida alguma, até que esse gás se expanda por completo e consigamos medir no estado final novamente as variáveis Termodinâmicas. Dessa forma, boa parte do estudo da Termodinâmica é limitada a processos quase-estáticos, ou seja, processos onde a transformação ocorre de maneira muito lenta, sem que o sistema saia do equilíbrio. Assim garante-se que todo o processo termodinâmico desde o estado inicial até o final será conhecido. (12)

2.1.1 *Processo Reversível e Irreversível*

Tratando apenas sistemas quase-estáticos, podemos classifica-los como reversíveis ou irreversíveis. (13) Um processo é dito reversível quando, depois de feito os caminhos de ida e volta, retorna ao estado inicial e dito irreversível quando o sistema depois de ir e voltar não consegue recuperar o estado inicial. Um sistema pode ser considerado irreversível quando em algum processo há a geração de calor, ou seja, perda energia mecânica. Esse calor perdido não poderá ser convertido em trabalho, pois o calor é na verdade a energia útil que é convertida na agitação das moléculas ou átomos que compõem o recipiente ou pistão. Dessa forma, a soma de calor no sistema final é maior que a soma de calor no sistema inicial.

Essa questão da reversibilidade será mais bem explicada quando falarmos, a frente, sobre a segunda lei da termodinâmica.

2.1.2 Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica mostra como a energia interna varia de acordo com a troca de calor entre o sistema e o banho térmico e a realização de trabalho. (13)

Podemos observar que num sistema macroscópico em equilíbrio podemos definir uma energia U com resultante de toda a energia relativa as moléculas como energia de atração, repulsão, rotação, cinética, entre outras. Qualquer variação nesta energia interna pode ser tratada de acordo com a seguinte equação, que transcreve matematicamente a 1ª lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = W + Q, \quad (2.1)$$

onde W é o trabalho feito no sistema e Q é o calor absorvido pelo sistema.

É importante lembrar que a energia interna é uma função de estado, ou seja, nunca depende do caminho. A variação de uma função de estado depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não da maneira como se sai de um e alcança o outro. (13) O calor e o trabalho são quantidades que dependem explicitamente do caminho feito entre os estados inicial e final do sistema. Em suma, a primeira lei da Termodinâmica garante a conservação de energia, e mostra que nenhuma energia é destruída ou gerada, apenas convertida. (12)

Existem diferentes maneiras em Termodinâmica de, partindo de um estado inicial, se alcançar um estado final. Essas maneiras compõem pós processos termodinâmicos que estão no cerne do estudo de, por exemplo, máquinas térmicas. Dentre esses processos, temos o isobárico, isocórico, isotérmico e adiabático. Vejamos como cada um deles se dá.

2.1.3 Processos Termodinâmicos

- **Processo Isobárico:** partindo da definição de pressão como força por área e utilizando a lei de Newton, encontra-se que:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp}{dt}, \quad (2.2)$$

onde p é a componente de momento perpendicular a parede, ou seja, a pressão que uma partícula faz sobre uma parede está relacionada com o seu momento, consequentemente, com a velocidade de colisão na mesma. (14)

Tomando, por exemplo, um gás preso em recipiente com um pistão. Há um grande número de partículas que bate nesta parede por unidade de tempo. Podemos então tomar a média das colisões e com isso definir a grandeza macroscópica chamada pressão. Por isso, quanto

mais um gás é comprimido maior o número de colisões contra as paredes do recipiente por consequência, maior a força necessária para manter o pistão sem se mover, logo, pela definição, maior a pressão.

A partir dessa definição do conceito de pressão pode-se falar que os processos isobáricos são aqueles onde a pressão fica constante ao longo do caminho. (14)

- **Processo isocórico:** O volume ocupado pelo gás permanece constante ao longo do processo. Tratando de processos reversíveis temos que a definição de trabalho se dá por:

$$W = \int P d'V$$

ou seja, integral dependente do caminho. No caso de processos isocóricos reversíveis, nota-se que o trabalho é nulo, pois não há movimento produzido ou feito sobre qualquer parte do sistema, ou seja, a variação de energia interna é igual ao calor. (13) Assim:

$$\Delta U = Q \quad (2.3)$$

- **Processo isotérmico:** Inicialmente é importante definir o conceito de temperatura, que assume uma ideia fundamental na Termodinâmica. Existe uma grandeza Termodinâmica que fornece informações sobre o equilíbrio térmico de dois corpos: Se o corpo A está em equilíbrio térmico com B e B está em equilíbrio térmico com C, então A está em equilíbrio térmico com C mesmo sem nunca ter entrado em contato. Esse enunciado é chamado de lei zero da Termodinâmica e enuncia uma propriedade macroscópica do sistema que permite analisar o equilíbrio térmico entre dois corpos.

Em um processo isotérmico a temperatura permanece constante, ou seja, o sistema permanece nesse processo em equilíbrio térmico entre o seu estado final e inicial. Nesse processo, há um conjunto de macroestados que o sistema pode percorrer variando a pressão e o volume e mantendo a temperatura constante. (14)

- **Processo adiabático:** Colocando um sistema completamente isolado termicamente, sabe-se que a única forma de alteração do seu macroestado é pela realização de trabalho, pois em um sistema isolado não há troca de calor com o ambiente. Dessa forma, pela primeira lei da Termodinâmica, temos que

$$\Delta U = W, \quad (2.4)$$

ou seja, não há troca de calor entre o sistema e a vizinhança. (15) Isso quer dizer que todo o trabalho gerado é convertido em variação de energia interna. Nota-se, portanto, que o trabalho nesse caso dependerá apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho percorrido.

2.1.4 Segunda lei da Termodinâmica

Como foi visto na primeira lei da Termodinâmica, energia não é criada nem destruída, apenas convertida. Contudo existem processos que, embora a primeira lei da Termodinâmica mostre que conservam a energia, eles não ocorrem na natureza. Um exemplo é a expansão livre de um gás: um gás contido em um volume V_1 é deixado expandir livremente passando a ocupar um volume $V_2 > V_1$. Embora este caminho seja visto na natureza, não havendo nenhuma violação na conservação de energia, nunca foi observado um gás se contraindo naturalmente e ocupando um volume menor do que o inicial. Para determinarmos essa nova propriedade dos sistemas, devemos ser levar em conta uma quantidade chamada entropia. (14)

A segunda lei da Termodinâmica discute sobre a impossibilidade desta reversão ocorrer sem nenhum custo através da retirada de calor de um reservatório e sua conversão totalmente em trabalho. Existem várias maneiras de enunciar a 2ª lei da Termodinâmica. Segundo o enunciado de Kelvin: *“É impossível construir uma máquina, que operando em um ciclo, não produzirá outro efeito além da extração de energia de um reservatório e produção de uma quantidade equivalente de trabalho.”*, ou seja, o enunciado de Kelvin implica que o moto perpétuo de segunda espécie não existe. (12) Outra forma de enunciar a segunda lei da Termodinâmica foi feita por Clausius: *“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente”*. Note que ambos enunciados foram formulados com base em uma observação empírica e foi notado que a energia não era transferida espontaneamente de um reservatório frio para um quente.

Embora os enunciados acima pareçam falar de diferentes coisas, ambos explicam a existência de uma lei adicional na termodinâmica que atribui ao sistema uma dinâmica que, em geral, só é possível em uma direção do tempo. Essa dinâmica pode ser estudada por uma grandeza chamada entropia, que está de forma implícita definida em ambos os enunciados citados. Essa grandeza é monotônica e nunca decresce em um sistema isolado. Tomando o caso de um sistema isolado, temos que a variação desta grandeza obedece

$$\Delta S \geq 0, \quad (2.5)$$

ou seja, essa grandeza nunca diminui. (14) Note que no caso em que a entropia é maior do que zero, o sistema não pode passar por processo no sentido contrário naturalmente. Se assim fosse,

teríamos a entropia diminuindo e isso geraria a quebra da segunda lei da Termodinâmica. Assim, um sistema só pode seguir no sentido contrário caso a variação entropia seja nula. (14)

A entropia é uma função que mede o grau de desordem no sistema. Como citado, a entropia é uma função monotônica, ou seja:

$$\Delta S > 0 \text{ (processo irreversível)}$$

$$\Delta S = 0 \text{ (processo reversível)}$$

o sistema pode, no máximo, se manter com o mesmo grau de desordem, mas não pode nunca de organizar de forma espontânea. Por isso em caso do sistema se mantenha com o mesmo grau de desordem, a variação de entropia será nula. Caso ele aumente a desordem a variação de entropia será não nula e necessariamente positiva. Note que como a variação de entropia não pode ser negativa nunca, um sistema que se desorganiza jamais irá se organizar novamente e isso implica que aumento de entropia não permite que um sistema retorne ao seu estado inicial em um processo.

Tudo aqui foi falado de forma genérica e viável para qualquer situação termodinâmica. Mas para o equilíbrio termodinâmico, ou seja, processos termodinâmicos onde a distribuição de Boltzmann é sempre válida, temos que a entropia se dá pela seguinte fórmula:

$$dS = \frac{d'Q}{T}, \quad (2.6)$$

ou seja, a variação de entropia é diretamente proporcional a variação de calor, diferencial essa que depende do caminho.

2.1.5 Ciclo Reversíveis Termodinâmicos

Um ciclo termodinâmico é constituído por processos que inicialmente tiram e por fim retornam o sistema a sua condição inicial. (15) Sabe-se que processos irreversíveis implicam aumento da desordem do sistema e por consequência, como já dito, o sistema não retorna a seu estado de origem. Portanto, aqui o interesse será no estudo de ciclos reversíveis e quase-estáticos, onde o sistema retorna, depois de todo o ciclo, para o estado inicial em equilíbrio térmico.

Note que o sistema sai e volta para o mesmo estado. Como a energia interna é uma função de estado, temos que em um ciclo a variação de energia interna é nula:

$$\Delta U = 0. \quad (2.7)$$

- **Ciclo de Carnot:** O interesse de Carnot em estudar ciclos, foi buscar o máximo rendimento quando se opera entre duas fontes, uma quente e a outra fria. (12) Em seus estudos, Carnot concluiu que todos os processos deveriam ser reversíveis para que o sistema voltasse ao estado de origem. (12)

Carnot notou que a condução de calor entre corpos com duas temperaturas distintas sempre é irreversível. Portanto, para tornar o processo reversível, essa troca de calor (calor absorvido e liberado pelo sistema) deveria ser realizada de maneira isotérmica e reversível. (12) Já para sair da fonte fria e ir para a quente, ou vice versa, não deveria existir troca de calor, minimizando a perda de energia do sistema. Por fim deveria ser feita através de duas adiabáticas reversíveis. Assim um sistema ligado por duas adiabáticas reversíveis (que sai da fonte quente e vai para fria e vice versa) e duas isotérmicas reversíveis (absorção e liberação de calor) é o ciclo que oferece maior rendimento e se chama ciclo de Carnot.

Figura 2.1 – Ciclo de Carnot para um gás qualquer, onde há o calor absorvido e rejeitado pelo ciclo no processo isotérmico e o valor do banho térmico frio e quente T_1 e T_2 .

Fonte: Adaptado de PISSON (17)

É possível provar que não existe um ciclo com rendimento maior que o rendimento do ciclo de Carnot, pois isso violaria a segunda lei da Termodinâmica, onde rendimento é definido como

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{Trabalho gerado}}{\text{Calor absorvido da fonte quente}}. \quad (2.8)$$

(8) Não será feita a dedução, mas é importante frisar que esse ciclo apresenta o maior rendimento entre todos os ciclos, independentemente da natureza da máquina, gás usado, entre outros. Assim, é possível concluir que todas as máquinas térmicas que operam neste ciclo têm o mesmo rendimento e que o rendimento só pode ser alterado pelos banhos térmicos, ou seja, as temperaturas T_1 e T_2 . Dessa forma foi demonstrado que o rendimento do ciclo é

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.9)$$

- **Ciclo de Otto:** O ciclo de Otto foi idealizado inicialmente para atender a motores com funcionamento de ignição por centelha. (16-17) Esse ciclo é formado por duas isocóricas reversíveis e duas adiabáticas reversíveis.

Figura 2.2 – Ciclo de Otto representado por um gráfico PV, onde a variação de temperatura vai de T_h máximo a T_l mínimo e o sistema fica entre os volumes V_h e V_l .

Fonte: Adaptado de QUAN; YU-XI LIU; SUN; NORI(19)

Inicialmente o gás é comprimido adiabaticamente e reversivelmente, ou seja, é realizado trabalho, mas não é transferido calor algum. Em seguida o gás é aquecido a volume constante. E por isso, não há realização de trabalho, mas há troca de calor. Ocorre posteriormente uma expansão adiabática e reversível e por fim o gás é resfriado a volume constante e volta para a situação inicial. Foi então mostrado que o rendimento para esse ciclo seria de:

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_3}{T_2 - T_1} \quad (2.10)$$

Note que o valor do ciclo de Carnot é o valor máximo de qualquer ciclo e caso essa hipótese seja violada, viola-se a segunda lei da Termodinâmica. Sabe-se que qualquer ciclo que tenha um rendimento igual ao rendimento de Carnot é também um ciclo de Carnot. Portanto

$$\eta_{carnot} > \eta_{qualquer}, \quad (2.11)$$

para qualquer rendimento. Caso

$$\eta_{carnot} = \eta_1, \quad (2.12)$$

o ciclo que gera o rendimento η_1 é também um ciclo de Carnot. (17)

2.2 TERMODINÂMICA QUÂNTICA

Embora a Termodinâmica tenha sido criada a partir da interpretação de dados experimentais e que não se tenha levado em consideração qualquer efeito quântico, atualmente tem-se visto um crescente interesse na investigação do papel da mecânica quântica na Termodinâmica de pequenos sistemas. (18) A fim de tratar problemas quânticos na Termodinâmica é necessário que a mesma passe por alguma modificação no sentido de generalizá-la para baixos graus de liberdade.

Nesse sentido é necessário rever conceitos abordados como clássico como processos isobáricos, isocóricos, entre outros, assim como a primeira lei da Termodinâmica e o estudo de ciclos no regime quântico. (18-19)

2.2.1 Primeira Lei da Termodinâmica

Para definir a variação de energia interna, o trabalho ou o calor em um processo termodinâmico, é necessário definir anteriormente o que é cada uma dessas três grandezas para sistemas quânticos. Sendo o Hamiltoniano decomposto na base de autoestados, podemos escrevê-lo e então da seguinte maneira:

$$H = \sum_n E_n |n\rangle\langle n|, \quad (2.13)$$

a energia interna do sistema é a média do Hamiltoniano:

$$U = \langle H \rangle = \sum_n P_n E_n. \quad (2.14)$$

Derivando essa expressão, encontra-se

$$dU = \sum_n (P_n dE_n + E_n dP_n). \quad (2.15)$$

Fazendo a analogia dessa última expressão com a primeira lei da Termodinâmica, define-se (4-5,19-20):

$$d'W = \sum_n P_n dE_n, \quad (2.16)$$

$$d'Q = \sum_n E_n dP_n. \quad (2.17)$$

Para facilitar o entendimento usa-se a imagem (2.3):

Figura 2.3 – Representação genérica de uma máquina térmica quântica. Nos primeiro e terceiro processos, o sistema recebe calor e cede calor ao banho, respectivamente (note a mudança na probabilidades dos níveis de ocupação). Nos segundo e quarto processos é realizado trabalho no sistema (variação nos níveis de energia)

Fonte: Adaptado de QUAN; ZHANG; SUN (20)

Isso quer dizer que quando há geração de trabalho em um sistema quântico, as probabilidades de ocupação de cada nível se mantém, mas há uma variação no nível da energia em si, sendo possível em um diagrama de nível de energia notar dois níveis se aproximando ou se afastando. (21-22) Já a geração de calor é possibilitada quando os níveis de energia ficam fixos, mas variamos a probabilidade de ocupação entre eles. (21-22) Ambos são, da mesma forma como no caso clássico, uma função que depende do caminho, enquanto a energia interna é uma função de estado.

Note que caminho, no caso quântico, seria a forma como variamos a probabilidade de ocupação de cada estado ou a forma como variamos a distância entre os níveis de energia. Sendo uma variação equivalente de alguma dessas grandezas, mas realizada de forma diferente, o

trabalho e a geração de calor gerado no processo não necessariamente serão os mesmos. Assim a primeira lei da Termodinâmica para um sistema quântico fica:

$$dU = d'W + d'Q \quad (2.18)$$

O trabalho e o calor são dependentes do caminho e por isso levam essa notação que representa um diferencial não exato. Já a energia interna que é uma função de estado leva a notação de diferencial exato.

2.2.2 Processos Termodinâmicos

- **Processo isocórico:** Há uma similaridade entre o processo isocórico clássico e quântico. No processo clássico não há geração de trabalho, pois como o trabalho depende da variação do volume e o mesmo é mantido constante, portanto a produção de trabalho para um sistema clássico é nula. No processo isocórico quântico, não há variação entre os níveis de energia, logo não há produção de trabalho também. Dessa forma, nesse processo enquanto o calor é transferido da substância para o banho térmico (ou vice versa) a probabilidade de estados é alterada mas os níveis de energia não, portanto não há produção de trabalho. (19)

Note que há, além da comparação do trabalho nulo, uma relação entre os processos isocórico clássico e quântico. Se resolvermos a equação de Schrödinger para uma partícula em uma caixa tridimensional de lados com comprimentos L , temos que a energia da partícula será:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2mL^2}$$

$$E = \frac{cte}{\sqrt[3]{V^2}} \quad (2.19)$$

Dessa forma, temos uma relação entre energia e volume, podendo montar um análogo clássico e intuir sobre volume constante em sistemas clássicos seria energia constante para sistemas quânticos.

Mostramos abaixo um esquema de um processo isocórico para sistemas quânticos.

Figura 2.4 – Representação de um processo isocórico, onde há apenas alteração dos níveis de energia sem alteração de probabilidade de ocupação de cada nível.

Fonte: Adaptado de ZHANG, T.; LIU, W.; CHEN, P.; LI, C (28)

- **Processo isotérmico:** Note que no processo clássico precisava-se definir o que era temperatura. Agora precisamos redefini-la, já que lá era uma medida macroscópica que dava a informação sobre o equilíbrio térmico.

Partindo de um sistema de dois níveis e tomando como P_1 a probabilidade de ocupação do estado fundamental e P_2 como probabilidade de ocupação do estado excitado, pode-se analisar a razão entre os dois:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-\beta\Delta(t)}, \quad (2.20)$$

onde o $\Delta = E_2 - E_1$, ou seja, diferença entre os dois níveis de energia. Sabendo que $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, pode-se isolar a temperatura. (19) Assim

$$T = \frac{\Delta}{k_B} \left(\ln \frac{P_2}{P_1} \right). \quad (2.21)$$

Note que a definição de temperatura vem da diferença de população de níveis entre dois estados, mas essa definição é problemática, tendo em vista que não pode ser generalizada para um sistema de mais níveis, pois não haveria uma única temperatura. (19) Nota-se pela fórmula que para manter a temperatura constante, deve haver uma alteração tanto nos níveis de energia quanto nas probabilidades de cada um deles, mas ambas as alterações são feitas de maneira equilibrada, para que a distribuição de Boltzmann seja sempre satisfeita. Ou seja, o processo deve ser suficientemente lento a fim do sistema permanecer em equilíbrio térmico para todo instante t . (19)

- **Processo adiabático:** O processo deve ser feito de forma lenta o suficiente para que $d'Q = 0$. Isso corresponde a satisfazer a condição de manter a probabilidade de ocupação constante

para todos os níveis. Note que o análogo clássico do movimento adiabático lento é válida, mas o caso clássico onde há a expansão adiabática que ocorre de maneira tão rápida que não há tempo suficiente para troca de calor entre o gás e o meio não possui análogo quântico. O único meio para um processo adiabático quântico é fazer com que a troca de calor seja nula através de um movimento extremamente lento. (20)

Figura 2.5 – Representação de um processo adiabático, onde há apenas alteração das probabilidade de ocupação de cada nível sem alteração dos níveis de energia, onde E_i^h e E_i^l são as energias dessa substância nesse processo.

Fonte: Adaptado de QUAN; YU-XI LIU; SUN; NORI(19)

- **Processo isobárico:** Entre todos os processo termodinâmicos para sistemas quânticos, o isobárico é o único processo que não possui uma generalização sistemática. Isso ocorre pois um processo que mantém a pressão constante embora seja bem definida no mundo clássico, não possui equivalência no quântico, já que no mesmo não há a definição de força. Essa dificuldade na definição desse processo não vai, no entanto, atrapalhar nesse trabalho, pois não será usada esse processo nos ciclos estudados. (19)

2.2.3 Ciclos Reversíveis Termodinâmicos

- **Ciclo de Carnot :** O ciclo de Carnot para um sistema quântico é composto da mesma maneira do que para um sistema clássico: duas isotérmicas e duas adiabáticas, todas reversíveis. Embora reversibilidade esteja associada, para um sistema clássico, a geração de energia mecânica, que

não tem equivalente quântico, o conceito de entropia clássico pode ser utilizado para explicar a reversibilidade de um sistema quântico. (10) Só se garante a reversibilidade no ciclo de Carnot quando é imposto que no processo adiabático a distribuição de Boltzmann seja satisfeita em todos os pontos do processo. Isso significa que a variação de temperatura ocorre de forma infinitesimal então em nenhum momento haverá a necessidade de termalização do sistema. Isso significa que no fim do processo adiabático o sistema estará em equilíbrio térmico com o reservatório, ambos em uma temperatura que se manterá constante durante todo processo isotérmico. Se alguma dessas duas condições não forem atendidas, haverá uma necessidade de termalização e isso gera aumento de entropia o que torna o processo irreversível, como acontece no sistema clássico. (19, 23-25)

Figura 2.6 – Esquema do ciclo de Carnot para ciclos termodinâmicos quânticos. T_h é a temperatura da fonte quente e T_l a temperatura da fonte fria para um sistema de dois níveis. Note que o gráfico é de probabilidade de ocupação de um estado por nível de energia.

Adaptado de QUAN; YU-XI LIU; SUN; NORI(10).

É possível demonstrar também que mesmo quanticamente o ciclo de Carnot se preserva com o mesmo rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.22)$$

onde $T_2 < T_1$. (15, 26, 27)

- **Ciclo de Otto:** O ciclo de Otto quântico é formulado da mesma forma que o ciclo de Carnot: são compostos por duas adiabáticas e duas isocóricas. No regime quântico também foi notado que o rendimento do ciclo de Otto clássico nunca pode ultrapassar o de Carnot. Para mesmas

condições e banhos o ciclo de Carnot realiza um trabalho maior que o de Otto, portanto, o ciclo de Carnot, assim como no regime clássico, permanece mais eficiente. (19)

Figura 2.7 – Esquema do ciclo de Otto para ciclos termodinâmicos quânticos. Curvas se preto e azul pontilhadas são isotérmicas. Os processos de $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$ são os adiabáticos e os $C \rightarrow D$ e $A \rightarrow B$ e esses são os isocóricos

Adaptado de QUAN; YU-XI LIU; SUN; NORI(19).

O rendimento desse ciclo será dado por:

$$1 - \frac{T_D}{T_A} = 1 - \frac{T_C}{T_B},$$

E note que mesmo para sistemas quânticos a Termodinâmica continua valendo. O limite para qualquer rendimento permanece sendo o limite de Carnot, em outras palavras o rendimento de uma máquina sempre estará abaixo dele, assim:

$$\eta_{Carnot} < \eta, \quad (2.23)$$

onde η é o rendimento de uma máquina qualquer que não seja a máquina de Carnot. (19) Caso contrário a única possibilidade é os rendimentos serem o mesmo, e nesse caso a máquina do sistema analisado é necessariamente a de Carnot.

3 MÁQUINAS TÉRMICAS OPERANDO NO CICLO DE OTTO

Agora analisamos diferentes modelos de máquinas térmicas. Cada modelo apresenta-se um Hamiltoniano diferente, com diferentes graus de liberdade. O objetivo é entender a sutileza de cada modelo e analisar se a mecânica quântica influencia ou não a Termodinâmica. Cada Hamiltoniano descreve dois spins orientados pelo campo magnético B e acoplados através da constante J , que, por sua vez, pode ser maior ou menor que zero, representando os casos antiferromagnético e ferromagnético respectivamente. Em todos os modelos de máquina térmica, levamos em conta somente o caso antiferromagnético, pois nos modelos estudados notou-se que os efeitos relevantes para esse estudo apresentavam sempre a constante de acoplamento J sempre era positiva.

O objetivo é variar ambas as constantes e ver como o rendimento da máquina se altera. Relembrando que o ciclo de Otto é composto por duas isocóricas e duas adiabáticas, se apenas o campo magnético B é alterado, será observado o seguinte ciclo:

Figura 3.1 – Esquema do ciclo de Otto, demonstrando em cada processo a ser feito, qual o estágio final e quais são as probabilidades do sistema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os quatro estágios do ciclo de Otto, podem ser descritos como:

Adiabática Γ_1 : O sistema sai do estágio A para o estágio B. Nesse processo o campo magnético será alterado adiabaticamente. De acordo com o teorema adiabático quântico, se o processo for lento o suficiente, a probabilidade de ocupação permanece igual entre os estágios A e B. Portanto o sistema é isolado no banho quente e terá seu campo magnético alterado de B_1 para B_2 , onde $B_1 > B_2$.

Isocórico γ_1 : O sistema sai do estágio B para o C. No processo isocórico, o sistema é colocado em contato com um banho térmico frio e faz lentamente essa transição até ficar em equilíbrio térmico com o mesmo. Note que aqui há mudança nas probabilidades do sistema, que em média libera calor nesse processo.

Adiabática Γ_2 : Sistema sai do estágio C e vai para o D. Aqui o contato com o banho frio é mantido e é realizada uma transição do campo magnético de B_1 para B_2 de forma adiabática. Novamente as probabilidades de ocupação são mantidas constante.

Isocórico γ_2 : O sistema sai do estágio D e retorna para o A. O sistema sofre agora uma alteração isocórica, onde recebe calor, mantendo o campo magnético constante, é levando novamente a termalizar com o banho quente.

Como citado, há ainda a possibilidade de ser mantido constante o valor de campo B e variar apenas o valor de J . Dessa forma, o sistema seria equivalente ao da figura acima e a explicação dada. A alteração seria apenas que os valores do acoplamento J seriam modificados nas adiabáticas e não mais os valores do campo B .

3.1 MODELO DE HEISENBERG

O modelo de Heisenberg apresenta o seguinte Hamiltoniano (28-29)

$$H = J(\sigma_x^1 \sigma_x^2 + \sigma_y^1 \sigma_y^2 + \sigma_z^1 \sigma_z^2) + B(\sigma_z^1 + \sigma_z^2), \quad (3.1)$$

onde a parte referente a constante J acopla os dois spins, fazendo ambos interagirem. Já a parte relacionada a B é referente ao Hamiltoniano desacoplado. Para esse Hamiltoniano temos como autoenergias e seus respectivos estados:

Tabela 1 – Tabela referente aos níveis de energia, rotulação de cada um (1, 2, 3 e 4) e respectivos autoestados do sistema

$E_1 = -3J$	$\rightarrow$	$ \psi_{-}\rangle = \frac{ \uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$
$E_2 = J - 2B$	$\rightarrow$	$ \downarrow\downarrow\rangle$
$E_3 = J$	$\rightarrow$	$ \psi_{+}\rangle = \frac{ \uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$
$E_4 = J + 2B$	$\rightarrow$	$ \uparrow\uparrow\rangle$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que ao mudar os valores de B ou J , pode-se alterar a posição do estado fundamental. No entanto, isso não pode ocorrer, pois posteriormente assume-se uma aproximação adiabática, onde necessariamente dois níveis de energias distintos não podem cruzar. Na figura abaixo é mostrado quando dois níveis de energia trocam de posição.

Figura 3.2 – Gráfico do cruzamento dos níveis de energia, mostrando possíveis trocas que não podem ocorrer nas posição das autoenergias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, deve-se evitar essa transição ao variar essas duas grandezas. Analisando agora a probabilidade de ocupação dos estados para sistema em equilíbrio térmico, encontra-se:

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{e^{-4\beta J}}{Z}, \\
 p_2 &= \frac{e^{2\beta B}}{Z},
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

$$p_3 = \frac{1}{Z},$$

$$p_4 = \frac{e^{-2\beta B}}{Z},$$

onde $Z = 1 + e^{-4\beta J} + e^{2\beta J} + e^{-2\beta J}$ é a função de partição.

A matriz de densidade pode então ser escrita da seguinte forma:

$$\rho = p_1 |\psi_- \rangle \langle \psi_-| + p_2 |\downarrow \downarrow \rangle \langle \downarrow \downarrow| + p_3 |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| + p_4 |\uparrow \uparrow \rangle \langle \uparrow \uparrow|,$$

ou

$$\rho = \begin{pmatrix} p_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{p_3 + p_1}{2} & \frac{p_3 - p_1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{p_3 + p_1}{2} & \frac{p_3 - p_1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_2 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Essa descrição vale para ambos os casos que serão analisados: variação do parâmetro J e variação do campo magnético B . Note que como as probabilidades descritas aqui são genéricas e para essas probabilidades assume-se letras minúsculas, tanto a distribuição de ocupação dos níveis de energia quanto a matriz densidade passarão a assumir valores distintos de probabilidade para cada estágio: para as probabilidades em A e B será adotado a notação P_1 , P_2 , P_3 e P_4 , e são em função de T_1 e B_1 . Já para os estágios C e D será adotado P'_1 , P'_2 , P'_3 , P'_4 e são em função de T_2 e B_2 . Os valores de probabilidade citados aqui são específicos para cada fase do ciclo, portanto quando usada a notação maiúscula, estamos falando de momentos específicos do ciclo, enquanto a notação minúsculas, estamos fazendo contas mais genéricas.

3.1.1 Variação do parâmetro J

• **Calor, trabalho e eficiência:** Como foi mostrado na figura 3.1 o calor Q_1 foi definido como calor absorvido pelo sistema e está entrando no processo isocórico γ_2 . Fazendo o cálculo usando as definições de calor para sistemas quânticos, tem-se que:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum_i E_i (P_i - P'_i), \\ &= 4J(P'_1 - P_1) + 2B_1(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.4)$$

E para o calor liberado pelo sistema definiu-se Q_2 . Calculando-o, encontra-se:

$$\begin{aligned} Q_2 &= \sum_i E_i (P'_i - P_i), \\ &= -4J(P'_1 - P_1) - 2B_2(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Sabe-se ainda que a soma dos calores absorvidos e liberados resultam no trabalho realizado pelo ciclo. Dessa forma:

$$\begin{aligned} W &= Q_1 + Q_2. \\ W &= 2(B_1 - B_2)(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Portanto, usando a definição de rendimento, chega-se ao seguinte resultado:

$$\eta = \frac{2(B_1 - B_2)(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4)}{4J(P'_1 - P_1) + 2B_1(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4)}. \quad (3.7)$$

• **Situações Físicas:** É importante notar que foi montada a matemática do sistema, mas é preciso analisar para que valores de campo magnético, constante de acoplamento ou temperatura esse sistema se torna real, ou seja, em que condições esse sistema se enquadra em uma situações físicas. Sem perda alguma de generalidade, foi definido T_1 como o banho quente, T_2 como o banho frio, Q_1 como o calor absorvido, o que implica que (i) $Q_1 > 0$ e Q_2 como calor liberado, o que quer dizer $Q_2 < 0$. Dessa forma tem-se por fim que (ii) $W = Q_1 + Q_2 > 0$. Atendendo a condição (ii) tem-se que

$$B_1 > B_2 \text{ e } P_4 - P_2 > P'_4 - P'_2. \quad (3.8)$$

ou

$$B_1 < B_2 \text{ e } P_4 - P_2 < P'_4 - P'_2. \quad (3.9)$$

(30). Novamente sem perda de generalidade, adota-se a primeira opção. Como $Q_1 > 0$, tem-se que:

$$4J(P'_1 - P'_1) + 2B_1 \underbrace{(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4)}_{> 0} > 0, \quad (3.10)$$

logo, as opções viáveis para ter um calor absorvido positivo são:

- I. $P'_1 > P_1$: Essa condição satisfaz a desigualdade automaticamente.
- II. $P'_1 < P_1$: Embora essa condição não satisfaça a desigualdade em todos os casos, usando as equações 3.10 e a 3.8 consegue-se provar que as situações físicas surgem impondo:

$$\frac{B_1}{T_1} < \frac{B_2}{T_2}. \quad (3.11)$$

Note que se a escolha de $B_1 < B_2$ e $P_4 - P_2 < P'_4 - P'_2$, esse sinal de desigualdade encontrado estaria invertido, o que mostra que não houve perda de generalidade no problema.

• **Sistema Local:** Atendendo às condições físicas impostas no item anterior, é possível analisar como se comporta o rendimento de um sistema desacoplado. Como já foi mencionado, no sistema desacoplado não há interação entre os spins, ou seja, o sistema só mantém a parte do Hamiltoniano referente ao campo magnético. (30)

Outro ponto importante a ser analisado através da matriz densidade é fazer uma descrição local do que acontece com os spins. Tirando o traço parcial do operador densidade total para obtermos a descrição de cada spin respectivamente para os estágios A e B (ρ_{AB}) e C e D (ρ_{CD}), tem-se que:

$$\rho_{AB} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - \frac{P_2 - P_4}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} + \frac{P_2 - P_4}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

$$\rho_{CD} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - \frac{P'_2 - P'_4}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} + \frac{P'_2 - P'_4}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Foi visto no capítulo 2 que $q_i = Tr[(\rho_{AB} - \rho_{CD})H_i]$, onde H_i é o Hamiltoniano local de casa spin, ou seja, o termo de acoplamento spin-campo e q_i é o calor para $i=1,2$. Assim tirando esse traço parcial para os processos isobáricos γ_1 e γ_2 , encontra-se que

$$\begin{aligned} q_1 &= B_1(P'_2 - P_2 + P_4 - P'_4), \\ q_2 &= -B_2(P'_2 - P_2 + P_4 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Note que somando os calores locais dos spins, é possível achar o trabalho:

$$w = (B_1 - B_2)(P'_2 - P_2 + P_4 - P'_4). \quad (3.15)$$

Esse trabalho local é realizado apenas por um spin desacoplado. Para dois spins, seria o dobro desse trabalho, mas note que o dobro do trabalho local é exatamente igual ao trabalho global. Portanto o trabalho realizado pelo sistema vem, exclusivamente, só sistema local. No entanto, o acoplamento pode ainda ser muito útil na geração de um calor mais baixo para a realização de um mesmo trabalho. (30)

Assim pode ser feita a análise a partir da equação (3.7) e notar que em caso de regime desacoplado ($J = 0$) o rendimento fica

$$\eta = 1 - \frac{B_2}{B_1}. \quad (3.16)$$

É importante notar que nos casos físicos analisados:

- I. $P'_1 > P_1$: Essa condição torna o sistema mais eficiente que o sistema desacoplado, por gerar um termo negativo que deixa o calor menor do que o calor do sistema desacoplado.
- II. $P'_1 < P_1$: Essa condição torna o sistema menos eficiente que o sistema desacoplado, por gerar um termo positivo que aumenta o calor.

• **Gráficos e discussão de resultados:** Nos gráficos vê-se o rendimento pelo parâmetro analisado, no caso o parâmetro J . O objetivo é analisar como o rendimento varia em função dos parâmetros dos campos e dos dois banhos térmicos.

Note que foi visto, tanto classicamente quanto quanticamente, que nenhum ciclo termodinâmico pode ultrapassar o limite do ciclo de Carnot, se tornando esse último, portanto, um limite máximo para qualquer rendimento do ciclo, portanto, em cada um dos gráficos do rendimento está determinado para o ciclo de Carnot. Além desse limite, há também o limite do rendimento referente ao sistema desacoplado. Assim vê-se que quando o acoplamento gera uma

contribuição positiva (aumento do rendimento) ou uma contribuição negativa (diminuição do rendimento).

Partindo então para os gráficos, foram testados diversos valores de campo e temperatura, no entanto foi escolhido apenas três conjuntos de valores distintos. São eles os três gráficos a seguir:

Figura 3.3 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse gráfico do rendimento, a primeira coisa a se notar é que o rendimento em momento algum ultrapassou o limite do rendimento do ciclo de Carnot, o que significa que a segunda lei da Termodinâmica permanece válida. Além disso, nota-se que o rendimento se inicia a partir do rendimento do desacoplado e cresce, o que significa que para esses parâmetros de $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$, $P'_1 > P_1$, ou seja, uma menor quantidade de calor é produzida proporcionalmente ao trabalho.

Note que esse rendimento tem um pico e em seguida cai abruptamente no valor aproximadamente de $J = 1$. Durante essa queda o rendimento do ciclo de Otto cruza a linha do rendimento do sistema desacoplado. Dessa forma o rendimento do sistema desacoplado passa a ser maior do que o rendimento do sistema. Isso ocorre pois é gerado uma grande quantidade de calor, se comparado ao trabalho, fazendo o rendimento do desacoplado ser maior que o rendimento do sistema acoplado. Já no gráfico do trabalho e calor em função de J , nota-se um início suave, um pico mais ameno e o calor e trabalho indo a zero aproximadamente no mesmo ponto. É importante contrastar a diferença entre a suavidade com que as curvas de calor e trabalho vão a zero em contraste com a curva abrupta na queda do rendimento.

A seguir, foi analisado os mesmos dois gráficos para diferente parâmetros:

Figura 3.4 – O primeiro gráfico é de rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que relativo ao rendimento, não foi observado novamente falha alguma relativa a segunda lei da Termodinâmica, respeitando o limite do rendimento do ciclo de Carnot. O comportamento desse rendimento é semelhante ao comportamento do gráfico do item anterior, mas é importante ver que esse rendimento está consideravelmente mais eficiente. Entretanto as

semelhanças entre os dois prevalecem: queda brusca no comportamento do rendimento, o que faz com que o intervalo de rendimento desacoplado maior do que o rendimento do sistema (fase em que o roxo está abaixo do verde) apresenta um intervalo aproximadamente nulo. Para o segundo gráfico vemos algo mais interessante que no caso é referente a queda mais acentuada do gráfico do calor e trabalho quando comparados ao primeiro gráfico. Novamente há um valor de pico para cada uma das duas funções e ambas vão a zero em pontos equivalentes.

Assim conclui-se que o aumento dos campos não alterou em quase nada no valor do rendimento.

Para os próximos e últimos gráficos desse item, tem-se que:

Figura 3.5 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se mais uma vez o rendimento fica sempre abaixo do limite de Carnot. Aqui há, no entanto, uma variação considerável no comportamento de cada um das funções. Note que nesse caso os valores de campo foram mantidos constantes entre os gráficos analisados

anteriormente e esse, $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, no entanto, houve um aumento considerável nas temperaturas. Os banhos que eram $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$ passaram a ser $T_1 = 9$, $T_2 = 5$. Note que o valor de $k_B = 1$, ou seja, aqui as grandezas campo magnético, fator de acoplamento J e temperatura tem a mesma unidade.

Quando a temperatura atinge valores próximos ao campo, o acoplamento praticamente deixa de contribuir. Nos gráficos nota-se um ponto de máximo extremamente discreto na região de $J = 0.3$, mas máximo esse que praticamente coincide com a linha do desacoplado. Em outras palavras, nesse sistema com valores de campo e temperaturas próximos, o acoplamento piora a eficiência da máquina. Note ainda que a queda no rendimento é uma queda lenta, ao contrário do que foi visto nos gráficos anteriormente, que apresentavam uma queda abrupta.

Para valores de calor e trabalho, há um comportamento que destoa completamente do que já foi visto. Ambas funções são monotônicas decrescentes e não apresentam máximo em ponto algum. Há ainda uma grande diferença entre o momento que o trabalho e o calor se anulam. Nos gráficos anteriores foi visto que ambos vão a zero no mesmo ponto, enquanto nesse gráfico há uma relativa distância entre os dois, lembrando que para todos os gráficos necessariamente o momento em que o rendimento é nulo é também o momento em que o trabalho é nulo, já que:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W}{Q_1} = 0, \\ \Rightarrow W &= 0.\end{aligned}\tag{3.17}$$

3.1.2 Variação do campo magnético

- **Calor, Trabalho e eficiência:** Na etapa passada foi fixado o valor de B em dois valores, intervalo onde o campo foi modificado de forma adiabática. Agora será feito o processo contrário: o valor de J será fixado por J_1 e J_2 e o valor de B será variado nos gráficos a fim de ser feita uma análise sobre o rendimento do sistema, ou seja, de forma mais clara, a figura (3.1), ainda representa o sistema, mas nas etapas A e B, o sistema está com J_1 fixado. O processo γ_1 leve J_1 de forma adiabática para J_2 , assim nas etapas C e D o sistema terá J_2 fixo e no processo γ_2 o J_2 será levado novamente ao J_1 voltando ao estado inicial do sistema. Ou seja, o que será analisado por vez será como fica o rendimento se o fator que determina o acoplamento for fixado e o fator que determina o desacoplado for variado no gráfico.

Portanto, sabe-se que Q_1 foi definido como calor absorvido pelo sistema e está entrando no processo isocórico γ_2 . Fazendo o cálculo usando as definições de calor para sistemas quânticos, tem-se que:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum_i E_i (P_i - P'_i), \\ &= 4J_1(P_1 - P'_1) + 2B(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.18)$$

E para o calor liberado pelo sistema definiu-se Q_2 . Calculando-o, encontra-se:

$$\begin{aligned} Q_2 &= \sum_i E_i (P'_i - P_i), \\ &= -4J_2(P_1 - P'_1) - 2B(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Sabe-se ainda que a soma dos calores absorvidos e liberados resultam no trabalho realizado pelo ciclo. Dessa forma:

$$\begin{aligned} W &= Q_1 + Q_2, \\ W &= 4(J_1 - J_2)(P_1 - P'_1). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Portanto, usando a definição de rendimento, chega-se ao seguinte resultado:

$$\eta = \frac{4(J_1 - J_2)(P_1 - P'_1)}{4J_1(P'_1 - P'_1) + 2B(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4)}. \quad (3.21)$$

Note que na situação anterior foi usada, nos gráficos de rendimento, o rendimento de Carnot e o rendimento do sistema desacoplado para analisar como o sistema se comportava frente a variações de campo magnético e temperatura. Para esse sistema, é visível que não há o limite do rendimento desacoplado, já que o trabalho depende apenas do valor de J , ou seja, se esse valor ir a zero, não haverá trabalho, portanto o rendimento nulo. Assim o único valor plotado juntamente ao rendimento do sistema será o rendimento do ciclo de Carnot.

• **Situações Físicas:** Para impor uma situação física a esse sistema é necessário impor que (i) $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$ por consequência, e impor também que (ii) $W > 0$. Note que o que será feito aqui vai ser o análogo ao feito anteriormente quando o J estava sendo variado e o B mantido fixo. Atendendo inicialmente a condição (ii), tem-se que:

$$4(J_1 - J_2)(P_1 - P'_1) > 0, \quad (3.22)$$

ou seja,

$$J_1 > J_2 \text{ e } P_1 > P'_1$$

ou

(3.23)

$$J_1 < J_2 \text{ e } P_1 < P'_1.$$

Sem perda de generalidade, adota-se a primeira opção. Analisando a segunda condição (ii), é visto que:

$$\underbrace{4J_1(P_1 - P'_1)}_{>0} + 2B(P_4 - P_2 + P'_2 - P'_4) > 0, \quad (3.24)$$

ou seja, para o caso $P_4 - P_2 > P'_4 - P'_2$ há uma certeza de que essa condição seja atendida, pois esse termo será notavelmente maior que zero, mas para o caso $P_4 - P_2 < P'_4 - P'_2$, devemos impor que o termo $4J_1(P_1 - P'_1)$ seja, em modulo, maior que o termo negativo. Assim teremos novamente a expressão 3.24 atendida. Tomando o caso $P_4 - P_2 < P'_4 - P'_2$, e assumindo $T_1 > T_2$, tem-se que:

$$\frac{J_1}{T_1} < \frac{J_2}{T_2}, \quad (3.25)$$

assim, para esse sistema, se essa condição for respeitado, o sistema existe.

- **Sistema Local:** Sempre que o valor de J for fixado e o campo magnético B for variado, teremos uma situação sem sentido físico para falar sobre o sistema local. Note que, usando a equação (3.3) pode-se calcular o calor local do sistema. Assim:

$$\begin{aligned} q_1 &= B(P'_2 - P_2 + P_4 - P'_4), \\ q_2 &= -B(P'_2 - P_2 + P_4 - P'_4). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Note que a soma de q_1 e q_2 resulta no trabalho, e nesse caso será nulo, por consequência um rendimento nulo. Portanto, o Hamiltoniano local não é envolvido em nenhuma geração de trabalho, apenas da troca de calor entre o sistema e o meio, que não pode potencialmente ser convertido em trabalho. Note ainda que não apenas nesse sistema não faz sentido falar do sistema local, mas também em todos os outros modelos quando fixa-se o J e utiliza o B como variável.

- **Gráficos e discussão de resultados:** Nesses gráficos iremos analisar valores equivalentes de B_1 e B_2 respectivamente para J_1 e J_2 . O objetivo é saber qual a diferença entre a variação desses dois parâmetros

Figura 3.6 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4, J_2 = 3, T_1 = 1, T_2 = 0.5$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando esse gráfico com o gráfico da variação do parâmetro J , nota-se um pico mais agudo aproximando-se muito da linha de Carnot. Isso ocorre porque o calor e trabalho vão para zero, nesse sistema, de maneira bem mais rápida que o sistema anterior. Próximo ao valor de $Q_1 = W = 0$, e a razão de ambos os termos de aproximam de Carnot. Mas note que isso vem do limite de trivialidade do sistema. O calor produzido nesse sistema é bem menos do que o calor produzido com a variação de B , no entantanto o rendimento, em média, é maior.

Figura 3.7 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 2, T_2 = 0.5$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a comparação desse gráfico com o gráfico que usamos J variável (figura 3.2), nota-se novamente o pico muito próximo ao limite de Carnot, em que o sistema deixa de representar um ciclo termodinâmico pois o calor e o trabalho produzidos passam a ser zero. Mas esse gráfico propõem uma análise curiosa: note que o valor de rendimento nulo nesse sistema é quatro vezes maior que o valor de J quando o mesmo era variável nesse ciclo. Por fim, note ainda que novamente, embora o rendimento desse sistema seja alto, os valores de calor e trabalho produzidos são baixos.

Figura 3.8 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e do trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 9, T_2 = 5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para valores de temperatura da ordem dos parâmetros J , a função só decresce, parecido como aconteceu com a variação do J . Note que a observação feita acima sobre a razão 4 entre B e J , não ocorre entre rendimento aqui, pois aqui a razão fica da ordem de 3. Note no entanto, que a produção tanto de calor como de trabalho aumentou significativamente, atingindo aproximadamente a mesma ordem nos dois casos. Observa-se ainda que nos 3 gráficos, o valor de campo magnético consegue ser bem maior do que o valor limite de J .

3.2 MODELO COM ANISOTROPIA

O Hamiltoniano para esse caso será mudado. O objetivo é gerar uma anisotropia entre as razões de spin e analisar o quanto o resultado muda e que terá no rendimento do sistema. Nesse caso a anisotropia será na direção z . O Hamiltoniano a ser tratado será

$$H = J(\sigma_x^1 \sigma_x^2 + \sigma_y^1 \sigma_y^2) + J_z(\sigma_z^1 \sigma_z^2) + B(\sigma_z^1 + \sigma_z^2), \quad (3.27)$$

onde o termo J_z será tomado como zero inicialmente e depois comentaremos os casos não nulos. Dessa forma, partindo para estudar esse sistema, temos como primeiro passo diagonalizá-lo e achar seus autovalores e autoenergias, que são

Tabela 2 – Primeiro gráfico de rendimento por J e o segundo de calor e trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$.

$E_1 = -2J - J_z$	$\longrightarrow$	$ \psi_{-}\rangle = \frac{ \uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$
$E_2 = -2B + J_z$	$\longrightarrow$	$ \downarrow\downarrow\rangle$
$E_3 = 2B + J_z$	$\longrightarrow$	$ \uparrow\uparrow\rangle$
$E_4 = 2J - J_z$	$\longrightarrow$	$ \psi_{+}\rangle = \frac{ \uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para que o parâmetro J seja alterado, há três casos de cruzamento de nível que devem ser evitados.

I. Caso $J_z > B$

Existem duas possibilidades de cruzamentos de energia que não podem ocorrer, devendo sempre permanecer antes do primeiro pontilhado, entre ambos os pontilhados ou depois dos pontilhados. No caso $J_z = 0$, o campo magnético deveria ser necessariamente menor que zero, mas é partido do pressuposto que o campo é positivo. Portanto, não haverá os cruzamentos da forma como proposto no gráfico. Assim, esse caso é descartado, pois queremos variar o valor J_z para um conjunto de valores de temperatura e constante de acoplamento, e o primeiro valor a ser adotado será J_z nulo.

Figura 3.9 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z > B$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

II. Caso $B > J_z$

Para o segundo, tem-se novamente dois cruzamentos entre os níveis de energia. Note ainda que a diferença entre o primeiro e segundo caso é apenas que o nível de energia azul ($E = J_z - 2B$) vai cruzar com o nível verde ($E = J_z - 2J$) ao invés do vermelho ($E = -J_z + 2J$), ou seja, a diferença é que o nível azul se inicia abaixo do nível verde e não acima.

Note ainda que tomando $J_z = 0$, a desigualdade desse caso implica que $B > 0$. Isso é uma condição razoável a ser aceita, tendo em vista que todos os valores de campo e constantes de acoplamentos são positivas. Como o valor de $J = J_z - B < 0$, já que $J_z < B$, esse cruzamento nunca ocorrerá, portanto a única preocupação passaria a ser o cruzamento de níveis que ocorrem em $J = J_z + B$.

Figura 3.10 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z < B$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, as seguintes situações não podem ocorrer: $J_2 < J_z - B < J_1$ ou $J_2 < J_z + B < J_1$, pois isso implicaria que durante o ciclo, as condições para o teorema adiabático estariam sendo violadas. Portanto para $J_z = 0$, tem-se que:

Figura 3.11 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z = 0$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Agora é fácil notar que o primeiro valor de $J = -B$ é referente aos valores ferromagnéticos do Hamiltoniano, ou seja, valores onde $J < 0$. Como já dito no início desse capítulo, os valores adotados são apenas os antiferromagnético. Todavia, o ciclo possuirá apenas uma transição correspondente a $J_2 < B < J_1$, para o caso $J_z = 0$ e duas para o caso $J_z > 0$. Todas essas transições devem ser evitadas.

III. Caso $J_z = B$

Por fim o caso onde aparece apenas um cruzamento de energia:

Figura 3.12 – Gráfico dos níveis de energia e seus respectivos cruzamentos para o caso $J_z = B$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse caso o nível de energia azul ($E = J_z - 2B$) se inicia exatamente no ponto em que o nível verde ($E = J_z - 2J$) e laranja ($E = J_z + 2B$) também se iniciam. Note que esse é o caso em que $J_z = B$, mas se quiséssemos ainda usar a simplificação e adotar J_z como nulo para iniciar a análise, note que iríamos cair não mais quatro estados distintos, mas em apenas dois estados degenerados. Isso implica uma simplificação adicional que não é desejada no sistema. Portanto esse sistema é também descartado.

Portanto, encerrada a análise dos níveis de energia, agora pode ser estudado a distribuição de probabilidades para a ocupação de cada nível de energia. Usando a tabela, é possível achar em estado de equilíbrio termodinâmico esses valores de acordo com a distribuição de Boltzmann. São eles para $J_z \neq 0$:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{e^{\beta(2J+J_z)}}{Z}, \\ p_2 &= \frac{e^{\beta(2B-J_z)}}{Z}, \\ p_3 &= \frac{e^{-\beta(2B+J_z)}}{Z}, \\ p_4 &= \frac{e^{\beta(2J-J_z)}}{Z}, \end{aligned} \tag{3.28}$$

onde $Z = e^{\beta(2J+J_z)} + e^{\beta(2B-J_z)} + e^{-\beta(2B+J_z)} + e^{\beta(2J-J_z)}$, onde Z é a função de partição. Dessa forma, facilmente acha-se a matriz densidade:

$$\begin{aligned} \rho &= p_1 |\psi_- \rangle \langle \psi_-| + p_2 |\downarrow \downarrow \rangle \langle \downarrow \downarrow| + p_3 |\uparrow \uparrow \rangle \langle \uparrow \uparrow| + p_4 |\psi_+ \rangle \langle \psi_+|, \\ \rho &= \begin{pmatrix} p_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{p_4 + p_1}{2} & \frac{p_4 - p_1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{p_4 - p_1}{2} & \frac{p_4 + p_1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_3 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{3.29}$$

Note que essa densidade de estados está parecida com a densidade de estados do modelo de Heisenberg, o que já dá uma intuição de que a anisotropia no eixo z não irá gerar propriedades muito distintas do modelo anterior.

É bom destacar sobre a notação genérica nesse momento. O mesmo procedimento adotado no modelo de Heisenberg será adotado aqui. Durante todo o ciclo de Otto, o sistema permanece em equilíbrio térmico, em momento algum há a necessidade da termalização. Em

outras palavras, as probabilidades acima ocuparam nos estágios A e B os valores de P_1, P_2, P_3 e P_4 como funções de T_1 e B_1 . Já para os estágios C e D será adotado P'_1, P'_2, P'_3, P'_4 , que por sua vez estarão em função de B_2 e T_2 .

3.2.1 Variação do parâmetro J

• **Calor, trabalho e eficiência:** As contas já feitas no modelo de Heisenberg, no item 3.1.1 serão agora refeitas para esse sistema. Calculando os calores absorvido, liberado e o trabalho respectivamente, encontra-se:

$$Q_1 = \sum_i E_i (P_i - P'_i),$$

$$= 2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) + 2B_1(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3). \quad (3.30)$$

$$Q_2 = \sum_i E_i (P'_i - P_i),$$

$$= -2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) - 2J(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) - 2B_2(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3). \quad (3.31)$$

$$W = Q_1 + Q_2.$$

$$W = 2(B_1 - B_2)(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3). \quad (3.32)$$

Portanto, usando a definição de rendimento, chega-se ao seguinte resultado:

$$\eta = \frac{2(B_1 - B_2)(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3)}{2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) + 2B_1(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3)}. \quad (3.33)$$

Note que esse trabalho se assemelha ao trabalho realizado pelo ciclo de Otto quando o Hamiltoniano do sistema era o de Heisenberg. Mas é importante notar que os termos extras que apareceram tem a possibilidade de serem negativos. Isso implicaria geração de trabalho com menor quantidade de calor, portanto, um sistema mais eficiente que o de Heisenberg.

É importante notar que para o sistema desacoplado temos que o valor do parâmetro J é nulo. É importante lembrar que todas as probabilidades de ocupação dependem do valor de J e nesse caso, não ocorrerá como no modelo de Heisenberg que os valores se cancelam e chega-se a um resultado simples para o sistema desacoplado. Igualando o valor de J a zero, temos dois estados degenerados, o que resulta $P_4 = P_1$ e $P'_4 = P'_1$, além do termo no denominador do

rendimento com valor explícito de J ser anulado. Caso o sistema seja simplificado para o caso $J_z = 0$, notamos o retorno ao valor de rendimento desacoplado do modelo de Heisenberg:

$$\eta = 1 - \frac{B_1}{B_2}, \quad (3.34)$$

o que mostra mais uma vez a indiferença do sistema frente ao acoplamento em z .

• **Situações Físicas:** Para esse sistema, note que a quantidade de parâmetros se torna mais complexa de ser analisada. Partindo do trabalho maior que zero, temos um caso muito similar com o caso do Hamiltoniano de Heisenberg. Para $W > 0$, há duas opções: a primeira pode-se escolher $B_1 > B_2$ e $P_3 - P_2 > P'_2 + P'_3$ e a segunda $B_1 < B_2$ e $P_3 - P_2 < P'_2 + P'_3$. Como foi visto, a escolha de uma dessas suas opções não ocasiona perda alguma de generalidade, sendo assim a primeira opção será escolhida.

Analisando o calor absorvido pelo sistema, nota-se que, como $P_3 - P_2 > P'_2 + P'_3$, temos que:

$$\text{I.} \quad 2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) > 0. \quad (3.35)$$

Caso essa desigualdade seja atendida, já se tem automaticamente uma condição física, onde o calor é positivo.

$$\text{II.} \quad 2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) < 0 \quad (3.36)$$

Nesse caso é necessário cuidados adicionais para que o termo negativo não cancele o termo positivo. Dessa última equação usa-se:

$$2J_z(P'_1 + P'_4) + 2J(P'_1 - P'_4) < 2J_z(P_1 + P_4) + 2J(P_1 - P_4), \quad (3.37)$$

mas da equação do $Q_1 > 0$ é visto que:

$$\begin{aligned} & (2J_z(P'_1 + P'_4) + 2J(P'_1 - P'_4)) \left(1 + \frac{2B_1(P'_2 - P'_3)}{2J_z(P'_1 + P'_4) + 2J(P'_1 - P'_4)} \right) > \\ & (2J_z(P_1 + P_4) + 2J(P_1 - P_4)) \left(1 + \frac{2B_1(P_2 - P_3)}{2J_z(P_1 + P_4) + 2J(P_1 - P_4)} \right). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Usando essas duas últimas equações é possível encontrar que:

$$\sinh\left(\frac{2B_1}{T_1}\right) < \sinh\left(\frac{2B_2}{T_2}\right), \quad (3.39)$$

ou seja:

$$\frac{B_1}{T_1} < \frac{B_2}{T_2}. \quad (3.40)$$

Mas note que essa é a única condição para que o sistema ser válido no caso $J_z = 0$, mas caso esse termo não seja nulo, deve ser observado alguma outra condição. Para esse sistema vou visto que para uma gama de valores testados, o rendimento sempre vai a zero em algum momento, ou seja, o rendimento não apresenta assíntotas para nenhum outro valor. Dessa forma, pode-se tentar solucionar a equação para $W = 0$, a fim de achar um valor para J . Portanto igualando esse termo a zero, acha-se a seguinte equação:

$$A \cosh\left(\frac{2J}{T_2}\right) - B \cosh\left(\frac{2J}{T_1}\right) = C, \quad (3.41)$$

Onde $= e^{-\frac{2J_z}{T_2}} \sinh\left(\frac{2B_2}{T_2} - \frac{2B_1}{T_1}\right) - \sinh\left(\frac{2B_2}{T_2}\right) \cosh\left(\frac{2B_1}{T_1}\right) \left(e^{\frac{-2J_z}{T_1}} + e^{\frac{-2J_z}{T_2}}\right)$, $B = \sinh\left(\frac{2B_2}{T_2}\right)$ e $A = \sinh\left(\frac{2B_1}{T_1}\right)$, Note que essa equação não possui solução por ser uma equação transcendental, mas quando houver solução para essa solução tal que:

$$J(B_1, B_2, T_1, T_2, J_z) > 0, \quad (3.42)$$

o sistema físico será válido.

• **Sistema Local:** Analisando o sistema local desses modelo, nota-se, pela densidade de matriz escrita na equação (3.29), que é extremamente similar ao modelo de Heisenberg. Assim, o resultado esperado é semelhante. Tomando o traço da densidade de matrizes do sistema global sobre o espaço vetorial de um dos spins, encontra-se:

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - \frac{p_3 - p_4}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} + \frac{p_3 - p_4}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

note que esse resultado é o mesmo para o segundo spin pois não há distinção entre eles. Novamente lembrando que a notação de probabilidades de ocupação de estados (p_i) é substituída para P_i nos estágios A e B e P'_i nos estágios C e D. Calculando o calor e lembrando que $Q = Tr[(\rho_1 - \rho'_1)H_l]$, tem-se que:

$$q_1 = B_1(P'_2 - P_2 + P_3 - P'_3), \quad (3.44)$$

$$q_2 = -B_2(P'_2 - P_2 + P_3 - P'_3), \quad (3.45)$$

dessa forma, é possível achar o trabalho local pela soma desses calores resulta no trabalho local:

$$w = (B_1 - B_2)(P'_2 - P_2 + P_3 - P'_3). \quad (3.46)$$

Como está sendo calculado o trabalho do sistema local, deve ser multiplicado por dois, já que há outro valor igual para os segundo elétron o que é exatamente o trabalho total do sistema.

• **Gráficos e discussão de resultados:** Os gráficos terão inicialmente valores de $J_z = 0$ e posteriormente para valores de $J_z \neq 0$. Novamente será visto o limite do rendimento de Carnot, de forma que espera-se que o mesmo não seja alcançado além dos valores dos gráficos desacoplados.

Pretende-se analisar também como esses valores de J_z podem vir a interferir no rendimento. Para três valores de campo e temperaturas diferentes, escolheu-se para analisar três valores de J_z . Dessa forma encontra-se como primeiros gráficos:

Figura 3.13 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para $J_z = 0$, os gráficos se demonstram semelhantes do modelo de Heisenberg, o que significa que a diminuição ou não desse termo em z não é enxergada pelo sistema. Note ainda que mesmo com o pico visível no gráfico do rendimento, nenhum efeito diferente é visto no mesmo. Houve uma menor produção de calor para esse novo modelo quando comparado ao modelo de Heisenberg, o que produz um maior rendimento. Nota-se isso também o pico formado pelo gráfico do rendimento que se aproxima mais do limite do rendimento de Carnot.

Pretende-se ver agora qual o efeito assimetria no eixo z , com $J_z \neq 0$. Analisando o gráfico abaixo:

Figura 3.14 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 1$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível notar que o rendimento vai a zero em um valor de J menor do que quando J_z assumia valor nulo. Além disso nota-se que o pico do rendimento é atenuado, afastando-o do limite do rendimento de Carnot. Além da eficiência, o calor e o trabalho também são atenuados.

Para o calor e trabalho nota-se um valor de trabalho produzido, em média, maior do que no ciclo anterior. No entanto, a produção de calor aumentou em uma taxa maior que o aumento do trabalho, o que faz o rendimento ser menor. Dessa forma notou-se que o J_z não nulo atrapalhou e diminuiu o rendimento dessa máquina.

Por fim, pretende-se aumentar um pouco mais o valor de J_z para ver se o rendimento da máquina continua caindo, assim:

Figura 3.15 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 4$, $B_2 = 3$, $T_1 = 2$, $T_2 = 1$, $J_z = 1.9$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A máquina operando com esses valores de campo e temperatura possui um rendimento que é decresce e não possui pico algum. Observe que esse efeito foi detectado do ciclo de Heisenberg para temperaturas que, em modulo, eram iguais ou maiores do que os valores dos campos magnéticos, no entanto a aproximação desse sistema é ainda mais visível so que no sistema de Heisenberg. Portanto para operar a máquina com valores baixos de J é preferível que o valor de J_z seja alto, pois se aproxima do ciclo de Carnot, por outro lado para valores de J mais altos esse sistema passam a ter rendimento nulo ou baixo rendimento muito rapidamente.

Analisando para outros valores de campo magnético e temperatura tem-se:

Figura 3.16 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8, B_2 = 5, T_1 = 2, T_2 = 0.5, J_z = 0$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que esse sistema com $J_z = 0$ é possível comparar com o modelo de Heisenberg novamente. O limite do ciclo desacoplado se mantém no mesmo lugar assim como o de Carnot, mas note que novamente é visto que o pico do rendimento para esse sistema é maior que o do modelo de Heisenberg. Analisando o gráfico do calor e trabalhos, enxerga-se o porquê. Novamente, embora o trabalho produzido seja equivalente, o calor produzido é mais baixo, o que gera maior rendimento para o sistema. Note ainda que nesse sistema é possível atingir valores de J maiores, o que proporciona um melhor sistema quando é necessário sair da região de valores de J mais baixos.

Aumentando o valor de J_z , encontra-se:

Figura 3.17 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 1$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note a pouca variação do resultado para o aumento de J_z . O gráfico do trabalho ficou similar ao anterior. Uma pequena variação é notada no gráfico do calor, onde houve uma maior produção se comparado com o sistema anterior, o que mostra novamente que o aumento do valor de J_z implica em uma maior produção de calor, portanto menor eficiência.

De fato é percebido que há uma queda na eficiência quando comparado com o sistema anterior e uma melhora quando comparado com o modelo de Heisenberg. Como para esses valores de campos magnéticos e temperaturas o valor de J_z interfere de maneira menos intensa no resultado, foi escolhido para a próxima análise de J_z um valor mais alto (ao invés de $J_z = 2$, adotou-se $J_z = 3$). Dessa forma tem-se o seguinte gráfico:

Figura 3.18 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J. Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 2$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 3$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando as três curvas de forma sequencial é fácil enxergar que a curva do rendimento foi atenuada pelo valor de J_z , fazendo com que a curva que quase atingia o limite de Carnot, passasse a praticamente não possuir valor de máximo algum. Além disso, nota-se que o rendimento vai a zero com mais rapidez quando os valores de anisotropia em z então altos.

Por fim existe um último caso a ser abordado, que é o caso de campos magnéticos e temperaturas altas, onde as temperaturas ultrapassam o valor dos campos:

Figura 3.19 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que nesse caso é tomado $J_z = 0$, e há uma diferença razoável entre esse sistema e o de Heisenberg: nesse sistema o rendimento tende a zero de maneira mais lenta, no entanto, no modelo de Heisenberg há uma grade parte do rendimento que se concentra ao redor do valor do sistema desacoplado, gerando valores de rendimento mais altos. O rendimento vai a zero de forma lenta, pois o valor de J para rendimento nulo é alto, e de forma monotônica até atingir o $J = 2.49$.

Aumentando o valor de J_z , encontra-se:

Figura 3.20 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8, B_2 = 5, T_1 = 9, T_2 = 5, J_z = 1$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Aqui houve um resultado já mencionado e previsto dos resultados anteriores: há uma diminuição no valor de J para o qual o rendimento é nulo. Note ainda que para esse gráfico e o do calor e trabalho feitos acima, é possível notar uma significativa diminuição no módulo da produção de ambos. Aumentando ainda mais o valor de J_z , acha-se:

Figura 3.21 – O primeiro gráfico é do rendimento por J e o segundo é do calor e do trabalho por J . Ambos os gráficos para valores de campo $B_1 = 8$, $B_2 = 5$, $T_1 = 9$, $T_2 = 5$, $J_z = 1.5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que o calor está sendo largamente produzido, enquanto o trabalho fica muito pequeno. Mas pela definição do rendimento, ou seja, razão entre o trabalho e calor, se o trabalho vai a zero de forma rápida o rendimento do sistema tende a anular. Ou seja, o que foi visto nesse sistema é o limite onde J_z é alto o suficiente para gerar uma alta produção de calor e baixa produção de trabalho.

3.2.2 Variação do campo magnético

- **Calor, trabalho, e eficiência:** No modelo passado foram propostos como variável inicial o valor J e em seguida o valor do campo magnético. Nessa etapa propomos como segunda parte do modelo o campo magnético como variável. Novamente, adota-se como J_1 e J_2 como

substituição de B_1 e B_2 respectivamente na figura (3.1). Calculando as variáveis Termodinâmicas, tem-se então:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum_i E_i (P_i - P'_i), \\ &= 2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J_1(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) + 2B(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3), \end{aligned} \quad (3.47)$$

Esse resultado para o calor absorvido. Para o calor liberado pelo sistema, temos:

$$\begin{aligned} Q_2 &= \sum_i E_i (P'_i - P_i), \\ &= -2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) - 2J_2(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) - 2B(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3). \end{aligned} \quad (3.48)$$

Somando e encontrando o trabalho:

$$\begin{aligned} W &= Q_1 + Q_2, \\ W &= 2(J_1 - J_2)(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Portanto, o rendimento do sistema é:

$$\eta = \frac{2(J_1 - J_2)(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1)}{2J_z(P'_1 + P'_4 - P_1 - P_4) + 2J_1(P_4 - P_1 - P'_4 + P'_1) + 2B(P_3 - P_2 + P'_2 - P'_3)}. \quad (3.50)$$

Com esse sistema se torna possível realizar comparações entre o sistema com assimetria em z , e observando os resultados de variar o parâmetro de desacoplamento, ou seja, variar o Hamiltoniano local de cada spin. Além disso, procura-se saber se, para alguma faixa de campo ou temperatura, há de fato alguma relação entre o valor de J e B quando o rendimento é zero.

• **Situações Físicas:** Como visto na seção anterior, onde o parâmetro J era a variável do sistema, a escolha de J_z não nula torna o sistema mais difícil de ser analisado. Foi visto que era necessária que a razão entre B_1 e T_1 fosse menor que a razão entre B_2 e T_2 , somado as hipóteses adotadas no meio da análise, que eram $T_1 > T_2$ e $B_1 > B_2$. Como foi visto no caso do modelo de Heisenberg essa condição era alterada para a razão entre J_1 e T_1 menor que a razão entre J_2 e T_2 , a hipótese inicial permanecia: $T_1 > T_2$ e a hipótese tomada no meio da análise era substituída por $J_1 > J_2$. Nesse modelo não será diferente, pois a equação (3.39) será na verdade

$$\sinh\left(\frac{2J_1}{T_1}\right) < \sinh\left(\frac{2J_2}{T_2}\right), \quad (3.39)$$

ou seja,

$$\frac{J_1}{T_1} < \frac{J_2}{T_2}. \quad (3.40)$$

Mas ainda há a complicação que para $J_z \neq 0$, é necessária outra condição. Devemos então analisar as equações (3.41) e (3.42) a fim achá-la. Impondo que para esse novo sistema deve haver um valor de B onde $W = 0$

$$A \cosh\left(\frac{2B}{T_1}\right) - B \cosh\left(\frac{2B}{T_2}\right) = C, \quad (3.41)$$

onde $A = \sinh\left(\frac{2J_2}{T_2}\right) e^{-J_z\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$, $B = \sinh\left(\frac{2J_1}{T_1}\right) e^{J_z\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$ e $C = \sinh\left(\frac{2B_1}{T_1} - \frac{2B_2}{T_2}\right)$. De forma análoga ao caso da variação do parâmetro J , temos que se houver uma solução pra equação acima tal que:

$$B(B_1, B_2, T_1, T_2, J_z) > 0, \quad (3.42)$$

o sistema físico será válido.

- **Gráficos e discussão de resultados:** Seguiremos o mesmo processo da variação de J para plotar os resultados: dado um conjunto de valores de J_1 , J_2 , T_1 e T_2 , será escolhidos diferentes valores de J_z e será analisada o efeito dessa anisotropia no problema.

Partindo para o primeiro conjunto de valores de J e de temperatura, iremos plotar 3 valores distintos de J_z . Partindo para o primeiro gráfico encontra-se

Figura 3.22 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4, J_2 = 3, T_1 = 1, T_2 = 0.5, J_z = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando esses gráficos de $J_z = 0$ com o modelo de Heisenberg, nota-se uma similaridade muito grande principalmente entre os gráficos do rendimento. Saem aproximadamente do mesmo valor, e atingem o valor máximo com forma muito parecida. Mas para o caso analisado agora a produção de trabalho e calor aumentam significativamente, aproximadamente 30 vezes. Note que o valor de B para rendimento nulo é metade do que o encontrado no modelo de Heisenberg. Aumentando o valor de J_z

Figura 3.23 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é da derivada da função rendimento. O segundo gráfico é a derivada do rendimento de Otto por campo magnético e o terceiro gráfico é calor e trabalho por B. Para todos os gráficos os valores utilizados foram $J_1 = 4$, $J_2 = 3$, $T_1 = 1$, $T_2 = 0.5$, $J_z = 1.5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que quando a variável do problema era o parâmetro J e o valor de J_z era mudada a cada novo gráfico, o valor J para rendimento nulo diminuía, assim como o rendimento. Aqui observou-se o efeito contrário: o pico ficou mais fino e o valor do pico aumentou. Note que no gráfico o rendimento aparentemente ultrapassa o limite de Carnot, e como foi mostrado no

segundo capítulo, na seção 2.2 isso violaria a segunda lei da Termodinâmica. Mas observando o gráfico do calor, nota-se que o valor onde o trabalho e o calor tendem a zero, é o mesmo de onde o rendimento cruza com a linha de Carnot. Mas em um ciclo com trabalho nulo e calor nulos não é definido o rendimento, pois é um ciclo trivial. Assim, observamos a derivada na função rendimento e notou-se uma divergência exatamente no valor onde o rendimento de Otto e de Carnot são iguais, para esse caso $B = 3.5$. Portanto, há de fato uma aproximação ao rendimento de Carnot nesse sistema, mas para o limite de ambos rendimento iguais, o ciclo de Otto passa a produzir trabalho nulo.

Nota-se uma segunda coisa curiosa também: o valor de rendimento nulo para J_z nulo é de $B \approx 2$, e para $J_z = 1.5$, o valor de rendimento nulo é $B \approx 3.5$, ou seja a soma do B com J_z nulo, mais o adicional de J_z .

Figura 3.24 - O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B . Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 4, J_2 = 3, T_1 = 1, T_2 = 0.5, J_z = 3$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como já explicado o caso da aparente contradição do rendimento no gráfico anterior, nesse foi plotado até o limite de $\eta = 0$. O valor de rendimento nesse caso não aumenta, pois desde o gráfico anterior, já há o limite do rendimento de Carnot. Para esse caso é notado apenas uma pequena diferença no formato da curva, sempre estreitando o pico do rendimento e de ambos os picos do calor e do trabalho.

Note que o valor de rendimento nula cai dessa vez em $B = 5$, que é a soma do valor de $B = 2$ (caso J_z nulo) e o valor de $J_z = 3$, escolhido nesse gráfico. Essa possível coincidência foi testada para outros valores, e sempre houver convergência nesses resultados.

Alterando os valores de campo magnético e temperatura, vamos analisar mais 3 outros gráficos com distintos valores de J_z :

Figura 3.25 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 2, T_2 = 0.5, J_z = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se nesse caso quando parado ao modelo de Heisenberg, o mesmo que o visto anteriormente. O caso J_z igual assemelha-se muito ao rendimento no modelo de Heisenberg, tendo uma curva muito parecida. Note, novamente, que o valor de campo magnético para rendimento nulo para esse modelo é $B = 4.0$, e é metade do que o do modelo de Heisenberg, e a produção de trabalho e calor desse sistema também é uma ordem de grandeza superior. Aumentando o valor de J_z , plota-se o seguinte gráfico:

Figura 3.26 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 2, T_2 = 0.5, J_z = 2$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor inicial do rendimento cai um pouco e o pico do rendimento se estreita, assim como as curvas do calor e do trabalho. Note que novamente o valor de rendimento nulo é a soma de J_z atual com o valor de J para rendimento nulo quando J_z igual a zero, ou seja. Valor de rendimento atua igual a zero surge em $J \approx 4 + 2 = 6$, observando mais uma vez esse resultado.

Figura 3.27 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 2, T_2 = 0.5, J_z = 4.2$.

Variação do B

Variação do B

Fonte: Elaborada pelo autor.

Aqui nota-se novamente o mesmo formato de rendimento e curvas de calor e trabalho, mas novamente é visto que essas 3 curvas se tornam mais finas no valor do pico. Para o rendimento nulo acha-se um valor de $B = 8.2$, ou seja, muito próximo da soma do valor de J_z atual com o valor do rendimento nulo para $J_z = 0$.

Mudando novamente os valores de J e temperatura, irá ser analisado outros três gráficos.

Figura 3.28 – O primeiro gráfico é do rendimento por B e o segundo é do calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 9, T_2 = .5, J_z = 0$.

Variação do B

Variação do B

Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente para esses conjuntos de constantes de acoplamento e temperatura, é visto uma função monotônica decrescente muito semelhante ao modelo de Heisenberg. Note que a produção de calor e trabalho nesse sistema é muito alta comparada com os já vistos nos outros gráfico, entretanto a produção de calor supera muito a produção do trabalho e deixa o sistema não muito eficiente. O valor do campo magnético para o rendimento nulo nesse sistema foi de $B = 2.49$. Aumentando o valor de J_z , vemos também que a eficiência do sistema cai. Por fim aumentando ainda mais os valores de J_z , temos:

Figura 3.29 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é de calor e trabalho por B . Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 9, T_2 = 5, J_z = 2.5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o aumento de J_z houve um acréscimo no valor B para que o rendimento se igualasse a zero, no entanto não mais um acréscimo linear como visto anteriormente. Para rendimento nulo, achou-se $B = 4.70$, ou seja houve um acréscimo de aproximadamente 2.3, mas o valor de $J_z = 2.50$. Note que a produção de calor e trabalho aumentam significativamente com o aumento de J_z e a curva do rendimento fica mais tempo

Figura 3.30 – O primeiro gráfico é de rendimento por B e o segundo é de calor e trabalho por B. Ambos os gráficos para valores de campo $J_1 = 8, J_2 = 5, T_1 = 9, T_2 = 5, J_z = 5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para rendimento nulo, o valor do campo magnético ficou nesse último ciclo $B = 6.95$. Há aí uma diferença de 4.46 entre esse valor de campo e o valor de campo para J_z nulo, que é aproximadamente o valor de J_z desse sistema. É possível observar que houve um leve pico na curva do rendimento, no entanto o mesmo continua mais baixo assim mesmo.

4 CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

Mostrou-se inicialmente o quão robusta é a Termodinâmica. Em todos os gráficos feitos o limite de Carnot foi respeitado. Havia situações onde o sistema atingia um rendimento muito próximo ao de Carnot, todas essas no entanto, tinham produção de trabalho e calor muito baixos, tendendo ao zero. Essa situação se torna portanto uma situação trivial, de forma que no limite do rendimento de Otto igual ao de Carnot o trabalho é nulo.

Há também uma observação que foi genérica para todos os dois modelos. Quando a temperatura atingia o valor do campo magnético ou da constante de acoplamento (lembrando que campo magnético, constante de acoplamento e temperatura foram tomados como grandezas equivalentes), o sistema caía significativamente o seu rendimento, se tornando em quase todos os casos uma função apenas decrescente.

Notou-se uma curiosidade no sistema com anisotropia. Para J_z igual a zero, vamos chamar de B_0 o valor do campo magnético onde o rendimento é nulo. A medida que aumentou-se os valores de J_z , notou-se que o valor do campo magnético para rendimento nulo era o valor de $J_z + B_0$. Nesse sentido é importante analisar valores críticos do rendimento, como valores de rendimento igual ao desacoplado (caso a variável do sistema seja a constante de acoplamento), rendimento máximo do sistema, valor de rendimento nulo e causas para efeitos como o apresentado acima, a fim de entender se alguma propriedade quântica como coerência, emaranhamento, discórdia quântica, entre outros, pode influenciar sistemas quânticos.

Portanto, pretende-se ainda fazer análise e propomos inicialmente estudar ambos os sistema já feitos esclarecidos nesse trabalho e investigar não apenas os estágios A, B, C e D da figura (3.1) como analisar em cada um dos quatro processos termodinâmicos, sendo dois deles isocóricos e dois deles isobáricos. Em cada uma dessas etapas devem ser estudadas propriedades quânticas para saber se as mesmas ditam algum comportamento do sistema.

Posteriormente pretende-se analisar o Ising com campo transverso transverso.

REFERÊNCIAS

- 1 GEMMER, J.; MICHEL, M.; MAHLER, G. **Quantum thermodynamics**. Berlin: Springer, 2004.
- 2 LEFF, H. S.; REX, A. F. (Ed.) **Maxwell's Demon 2: entropy, classical and quantum information, computing**. Bristol: Institute of Physics, 2003.
- 3 QUAN, Y. D.; WANG, Y. X.; LIU, C. P.; SUN, F. Maxwell's Demon assisted thermodynamic cycle in superconducting quantum circuits. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 180402, 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.180402
- 4 KIEU, T. D. The second law, maxwell's demon, and work derivable from quantum heat engines, **Physical Review Letters**, v. 93, p. 140403, 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.140403
- 5 KIEU, T. D. Quantum heat engines, the second law and Maxwell's daemon. **European Physical Journal D**, v. 39, p. 115, 2006. doi: 10.1140/epjd/e2006-00075-5
- 6 SCULLY, M. O.; ZUBAIRY, M. S.; AGARWAL, G. S.; WALTHER, H. Extracting work from a single heat bath via vanishing quantum coherence. **Science**, b. 299, p. 862, 2003. doi: 10.1126/science.1078955
- 7 SCULLY, M. O. Extracting work from a single thermal bath via quantum negentropy. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 220601, 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.220601
- 8 LINKE, H. Coherent power booster, **Science**, v. 299, p. 841, 2003. doi: 10.1126/science.1080886
- 9 MARUYAMA, K.; NORI, F.; VERDRAL, V. Colloquium: The physics of Maxwell's demon and information. **Review of Modern Physics**, v. 81, p. 1, 2009. doi: 10.1103/RevModPhys.81.1
- 10 GEVA, E.; KOSLOFF, R. A quantum-mechanical heat engine operating in finite time. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, p. 3054, 1992. doi: 10.1063/1.461951
- 11 GEVA, E.; KOSLOFF, R. On the classical limit of quantum thermodynamics in finite time. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 4398, 1992. doi: 10.1063/1.463909
- 12 NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: fluidos, oscilações e ondas, calor**. Rio de Janeiro: Edgar Blücher, 1998.
- 13 CALLEN, HERBERT B. **Thermodynamics: an introduction to thermostatistics**. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- 14 REIF, F.; **Fundamentals of statistical and thermal physics**. New York: Waveland Press, 2009.
- 15 ZEMANSKY, M. W. **Heat and thermodynamics**. New York: Tata McGraw-Hill Education, 2011.

- 16 THE INTERNAL combustion engine (Otto cycle). Disponível em <http://web.mit.edu/16.unified/www/SPRING/propulsion/notes/node25.html>. Acesso em: 15 de jan. 2015
- 17 STATISTICAL Physics I, Disponível em <http://ocw.mit.edu/courses/physics/>. Acesso em: 16 de jan. 2015
- 18 QUAN, H. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. II. **Physical Review Letters**, v.79, p.041129, 2009. doi: 10.1103/PhysRevE.79.041129
- 19 QUAN, H. T.; LIU, Y. X.; SUN, C.P.; NORI, F. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. **Physical Review Letters**, v.76, p.031105, 2007. doi: 10.1103/PhysRevE.76.031105
- 20 QUAN, H. T.; ZHANG, P.; SUN, C. P. Quantum heat engine with multilevel quantum systems, **Physical Review E**, v. 72, p. 056110, 2005. doi: 10.1103/PhysRevE.72.056110
- 21 SCHRODINGER, E. **Statistical thermodynamics**. New York : Dover ,1989
- 22 KITTLE, C.; KROEMER, H. **Thermal physics**. San Francisco : W. H. Freeman, 1980.
- 23 ORSZAG, M.; **Quantum optics**, Berlin: Springer, 1999.
- 24 LINDBLAD, G. On the generators of quantum dynamical semigroups. **Communications in Mathematical Physics**. v. 48, p. 119, 1976. doi: 10.1007/BF01608499
- 25 WEISS, U. **Quantum dissipative systems**, Singapore: World Scientific, 1999.
- 26 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical physics**, New York: Pergamon Press, 1980
- 27 ARNAUD, J.; CHUSSEAU, L.; PHILIPPE, F. **A simple quantum heat engine**. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/quant-ph/0211072> >. Acesso em: 15 jan. 2015. doi: quant-ph/02110721.
- 28 ZHANG, T.; LIU, W.; CHEN, P.; LI, C. Four-level entangled quantum heat engines, **Physical Review A**, v. 75, p. 062102, 2007. doi: 10.1103/PhysRevA.75.062102
- 29 ARNESEN, M. C.; BOSE, S.; VEDRAL, V. Natural thermal and magnetic entanglement in the 1d heisenberg model. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 017901, 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.017901
- 30 THOMAS, T.; JOHAL, R. S. Coupled quantum Otto cycle, **Physical Review E**, v. 83, p. 031135, 2011. doi: 10.1103/PhysRevE.83.031135