



UFG

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física (IF)
Programa de Pós-Graduação em Física

ROGÉRIO JORGE DE ASSIS

**Eficiência de um motor térmico de Otto quântico baseado
em um sistema de dois níveis**

Goiânia
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

[] Dissertação [X] Tese

2. Nome completo do autor

Rogério Jorge de Assis

3. Título do trabalho

Eficiência de um motor térmico de Otto quântico baseado em um sistema de dois níveis

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Norton Gomes De Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 19/01/2022, às 18:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGERIO JORGE DE ASSIS, Discente**, em 19/01/2022, às 20:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2636271** e o código CRC **16EDAF50**.

ROGÉRIO JORGE DE ASSIS

Eficiência de um motor térmico de Otto quântico baseado em um sistema de dois níveis

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Óptica Quântica e Informação Quântica

Orientador: Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida

Goiânia
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Assis, Rogério Jorge de

Eficiência de um motor térmico de Otto quântico baseado em um sistema de dois níveis [manuscrito] / Rogério Jorge de Assis. - 2022. 86 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2022.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui gráfico.

1. Termodinâmica quântica. 2. Motor térmico quântico. 3. Ressonância magnética nuclear. 4. Reservatório térmico comprimido. 5. Reservatório com temperatura negativa. I. Almeida, Norton Gomes de, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº 60 da sessão de Defesa de Tese de Rogério Jorge de Assis que confere o título de Doutor em Física, na área de concentração em Física.

Aos 09 dias do mês de dezembro de 2021, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “Eficiência de um motor térmico de Otto quântico baseado em um sistema de dois níveis”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Norton Gomes de Almeida (IF/UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Diogo de Oliveira Soares Pinto (IFSC/USP), membro titular externo; Professor Doutor Frederico Borges de Brito (IFSC/USP), membro titular externo; Professor Doutor Roberto Menezes Serra (CCNH/UFABC), membro titular externo; e Professor Doutor Wesley Bueno Cardoso (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Norton Gomes de Almeida, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 09 dias do mês de dezembro de 2021.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Menezes Serra, Usuário Externo**, em 09/12/2021, às 18:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wesley Bueno Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 09/12/2021, às 18:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Frederico Borges de Brito, Usuário Externo**, em 09/12/2021, às 18:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diogo de Oliveira Soares Pinto, Usuário Externo**, em 09/12/2021, às 18:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Norton Gomes De Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 09/12/2021, às 18:51, conforme



horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2501796** e o código CRC **83E7FA70**.

Referência: Processo nº 23070.061855/2021-11

SEI nº 2501796

Para Andreza, Cirlene e Danilo.

RESUMO

A termodinâmica clássica, também chamada de termodinâmica de equilíbrio, é uma teoria que trata de sistemas macroscópicos em equilíbrio. Após seu desenvolvimento, outras teorias surgiram com o propósito de englobar sistemas macroscópicos fora do equilíbrio. Ao longo das últimas décadas, uma nova teoria tem sido desenvolvida com o intuito de descrever também a termodinâmica de sistemas quânticos microscópicos, a qual ficou conhecida como termodinâmica quântica. Uma aplicação interessante dessa teoria está no desenvolvimento de motores térmicos nos quais a substância de trabalho (substância responsável por transformar calor em trabalho) é um sistema quântico microscópico. Devido a sua composição, esses dispositivos passaram a ser comumente chamados de motores térmicos quânticos. Notavelmente, estudos recentes têm mostrado que a utilização de um reservatório fora do equilíbrio como fonte de calor pode melhorar o desempenho de determinados motores térmicos quânticos, em comparação com o caso usual em que a fonte de calor é um reservatório em equilíbrio (um reservatório térmico). Nesse contexto, a presente tese apresenta dois estudos relacionados a um motor térmico de Otto quântico cuja substância de trabalho é um sistema de dois níveis: no primeiro estudo o motor tem como fonte de calor um reservatório térmico comprimido, enquanto no segundo estudo a fonte de calor é um reservatório com temperatura negativa. O regime de tempos finitos das etapas de expansão e compressão do motor em questão é explorado em ambos os estudos. No primeiro estudo é mostrado que a eficiência do motor pode ser maior que a eficiência de Carnot tanto no regime quase-estático quanto no regime de tempos finitos. Contudo, assim como no caso usual, a diminuição nos tempos das etapas de expansão e compressão degrada a eficiência do motor. No segundo estudo, por sua vez, é mostrado que a eficiência do motor pode superar a eficiência de Otto no regime de tempos finitos. Diferente do caso usual, aqui a diminuição nos tempos das etapas de expansão e compressão pode aumentar a eficiência do motor. Por fim, é mostrado um esquema experimental, no contexto de ressonância magnética nuclear, capaz de fornecer uma prova de conceito para o motor estudado nas diferentes situações consideradas.

Palavras - chave: termodinâmica quântica, motor térmico quântico, ressonância magnética nuclear, reservatório térmico comprimido, reservatório com temperatura negativa.

ABSTRACT

Classical thermodynamics, also called equilibrium thermodynamics, is a theory that deals with macroscopic systems in equilibrium. After its development, other theories emerged to encompass macroscopic out-of-equilibrium systems. Over the past few decades, researchers have developed a new theory to describe also the thermodynamics of microscopic quantum systems, which became known as quantum thermodynamics. An important application of this theory is in the development of heat engines in which the working substance (the substance responsible for transforming heat into work) is a microscopic quantum system. Due to their composition, these devices came to be commonly called quantum heat engines. Notably, recent studies have shown that using an out-of-equilibrium reservoir as a heat source can improve the performance of quantum heat engines, compared to the usual case where the heat source is an equilibrium reservoir (a thermal reservoir). In this context, this thesis presents two studies related to a quantum Otto heat engine whose working substance is a two-level system: in the first study, the engine has a squeezed thermal reservoir as the heat source, while in the second study, the heat source is a reservoir with a negative temperature. Both studies explore the finite-time regime of the expansion and compression stages of the heat engine. The first study shows that the engine efficiency can be greater than the Carnot efficiency in both the quasi-static and finite-time regimes. However, as in the usual case, decreasing the time of the expansion and compression stages degrades the engine efficiency. In its turn, the second study shows that the engine efficiency can surpass the Otto efficiency in the finite-time regime. Here, different from the usual case, decreasing the time of the expansion and compression stages can increase the engine's efficiency. Finally, the present thesis shows an experimental scheme in the nuclear magnetic resonance context able to provide a proof of concept for the engine in the different situations studied.

Key - words: quantum thermodynamics, quantum heat engine, nuclear magnetic resonance, squeezed thermal reservoir, reservoirs with negative temperature.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	13
Capítulo 2: Termodinâmica quântica	17
2.1 Termodinâmica clássica	17
2.1.1 Conceitos básicos	17
2.1.2 As leis da termodinâmica	19
2.1.3 Motores térmicos clássicos	21
2.2 Termodinâmica quântica	22
2.2.1 Dinâmica de um sistema quântico acoplado fracamente a um reservatório térmico	22
2.2.2 Primeira e segunda lei da termodinâmica	23
2.2.3 Motores térmicos quânticos	25
Capítulo 3: Ressonância magnética nuclear	27
3.1 Princípios gerais	27
3.2 Interação dos núcleos atômicos com campos magnéticos estáticos	29
3.3 Interação dos núcleos atômicos com campos magnéticos oscilantes	30
3.4 Interações entre núcleos atômicos	33
Capítulo 4: Motor térmico de Otto quântico	35
4.1 O motor térmico operando somente com reservatórios térmicos	35
4.1.1 Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico	35
4.1.2 Descrição do ciclo	37
4.1.3 Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo	38
4.1.4 Condição para que o ciclo opere como um motor térmico	39
4.1.5 Eficiência do motor térmico	40
4.1.6 Resultados numéricos	41
4.2 O motor térmico operando com um dos reservatórios térmicos comprimido	42
4.2.1 Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico comprimido	43
4.2.2 Descrição do ciclo	45
4.2.3 Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo	46
4.2.4 Condição para que o ciclo opere como um motor térmico	46

4.2.5	Eficiência do motor térmico	47
4.2.6	Resultados numéricos	47
4.3	O motor térmico operando com um dos reservatórios com temperatura negativa	49
4.3.1	Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório com temperatura negativa	49
4.3.2	Descrição do ciclo	50
4.3.3	Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo	51
4.3.4	Condição para que o ciclo opere como um motor térmico	51
4.3.5	Eficiência do motor térmico	52
4.3.6	Resultados numéricos	53
4.4	Esquema experimental	54
Capítulo 5: Considerações finais		57
Capítulo A: Equação mestra markoviana		67
A.1	Equação de Redfield	67
A.1.1	Dinâmica geral do sistema	67
A.1.2	Aproximação de Born	68
A.1.3	Interação entre o sistema e o reservatório	69
A.1.4	Aproximação de Markov	70
A.2	Equação mestra markoviana	70
A.2.1	Domínio das frequências	70
A.2.2	Aproximação de ondas gigantes	71
Capítulo B: Equações mestras markovianas de um sistema de dois níveis		73
B.1	O sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico	73
B.1.1	Equação mestra markoviana	73
B.1.2	Solução da equação mestra markoviana	76
B.2	O sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico comprimido	78
B.2.1	Equação mestra markoviana	78
B.2.2	Solução da equação mestra markoviana	81
B.3	O sistema de dois níveis acoplado a um reservatório com temperatura negativa	82
B.3.1	Equação mestra markoviana	83
B.3.2	Solução da equação mestra markoviana	85

INTRODUÇÃO

A termodinâmica clássica é uma teoria fenomenológica que surgiu de estudos sobre transferência de calor (calorimetria) e esforços para otimizar a conversão de calor em trabalho mecânico em motores a vapor. Essencialmente, a termodinâmica clássica estuda as propriedades de sistemas macroscópicos em estados de equilíbrio (especificamente estados de equilíbrio termodinâmico) e os processos que envolvem tais estados [1–3]. Por esse motivo, a termodinâmica clássica também é conhecida como termodinâmica de equilíbrio. Como consequência de ser uma teoria fenomenológica, a termodinâmica clássica não fornece nenhuma interpretação microscópica dos fenômenos termodinâmicos; a descrição microscópica de tais fenômenos, por sua vez, é objeto de estudo da termodinâmica estatística clássica [4, 5].

Após o desenvolvimento da termodinâmica clássica, algumas teorias termodinâmicas surgiram com o objetivo de abranger sistemas macroscópicos em estados de não-equilíbrio [6–8]. A teoria quântica, por sua vez, trouxe uma nova perspectiva, dando origem a um novo campo de pesquisa e atraindo cada vez mais a atenção de pesquisadores nas últimas décadas para a florescente termodinâmica quântica [9–30]. Para além da termodinâmica de sistemas macroscópicos em estados de não-equilíbrio, a termodinâmica quântica busca especialmente abordar sistemas quânticos microscópicos e os efeitos quânticos que podem estar presentes em tais sistemas [31–33]. Estudos nessa área têm levado a resultados intrigantes, um exemplo notável é a possibilidade de haver fluxo espontâneo de calor de um sistema frio para um sistema quente quando há correlações quânticas entre eles no início do processo [34–36]. Com isso, o estudo das propriedades quânticas nos processos termodinâmicos tem tornado possível olhar para essas propriedades como recursos para aplicações da termodinâmica quântica.

Uma aplicação da termodinâmica quântica que tem atraído bastante atenção nas últimas décadas está relacionada ao estudo e fabricação de motores térmicos quânticos (MTQs) [37–60]. Assim como os motores térmicos clássicos (MTCs), os MTQs têm como finalidade transformar calor em trabalho. No entanto, diferente de um MTC, um MTQ é um dispositivo cuja substância de trabalho (substância responsável pela transformação do

calor em trabalho) é um sistema quântico microscópico. Os MTQs podem ser divididos em dois grupos principais: MTQs cíclicos e MTQs contínuos. Um MTQ cíclico opera em etapas discretas, podendo ser frequentemente visto como a generalização de algum MTC usual, por exemplo o motor térmico de Otto clássico. Por outro lado, um MTQ contínuo opera em regime estacionário, isto é, sua substância de trabalho opera no estado estacionário alcançado ao entrar em contato simultaneamente com suas fontes de calor e trabalho [61]. Um exemplo notável de MTQ contínuo é o laser (ou, de maneira análoga, o maser) constituído por um único átomo [62–65].

Quando se está estudando qualquer tipo de motor térmico, é fundamental analisar seu desempenho, o que é feito por meio das quantidades conhecidas como eficiência e potência. A eficiência é a fração de calor efetivamente transformada em trabalho, enquanto que a potência é a quantidade de trabalho produzida pelo motor térmico durante uma dada unidade de tempo. Como é de amplo conhecimento, o MTC que apresenta a maior eficiência é o motor térmico de Carnot clássico; contudo, sua potência é nula, pois todos os processos termodinâmicos envolvidos ocorrem de maneira quase-estática, ou seja, todos os processos são reversíveis. Quando se deseja que um MTC tenha potência não-nula, é preciso que os processos sejam realizados em tempos finitos, o que introduz irreversibilidade ao ciclo e, como consequência, reduz a eficiência do motor térmico.

Uma série de trabalhos recentes têm mostrado que, em alguns cenários, o desempenho de MTQs pode ser consideravelmente melhor que o desempenho de MTCs, podendo até mesmo ultrapassar os limites impostos pela termodinâmica clássica. Nesse contexto, os estudos descritos nas Refs. [66, 67] revelaram que a coerência, um recurso quântico, pode melhorar a potência de certos MTQs. Além desse recurso, atalhos para adiabaticidade também têm possibilitado ganhos de potência em MTQs [68–75]. Notavelmente, destacando que tanto os MTCs quanto os MTQs usualmente operam somente com reservatórios em equilíbrio (reservatórios térmicos), há trabalhos que mostram que a substituição de um dos reservatórios em equilíbrio por um reservatório fora do equilíbrio pode melhorar a eficiência de determinados MTQs. O caso mais abordado na literatura até o momento, tanto teoricamente quanto experimentalmente, é aquele em que um motor térmico de Otto quântico (MTOQ) que possui como substância de trabalho um oscilador harmônico quântico opera com um de seus reservatórios térmicos comprimido [76–79]. A eficiência desse MTOQ pode superar a eficiência de Carnot, sendo capaz até mesmo de tender à eficiência um, isto é, a eficiência na qual todo o calor absorvido pela substância de trabalho é transformado em trabalho. Dessa forma, além da coerência e dos atalhos para adiabaticidade, reservatórios fora do equilíbrio também têm se mostrado um recurso capaz de melhorar o desempenho de MTQs.

Na presente tese são apresentados dois estudos referentes a um MTOQ cíclico cuja substância de trabalho é um sistema de dois níveis (SDN). O ciclo de Otto quântico que descreve o funcionamento de um MTOQ possui quatro etapas: em duas delas a substância

de trabalho evolui unitariamente, e em cada uma das outras duas ela evolui acoplada a um reservatório específico. Em ambos os estudos mostrados aqui, o MTOQ opera com um reservatório em equilíbrio e um reservatório fora do equilíbrio. Especificamente, no primeiro estudo o reservatório fora do equilíbrio considerado é um reservatório térmico comprimido, Ref. [80], enquanto no segundo estudo é considerado um reservatório com temperatura negativa, Ref. [81]. O principal objetivo em cada um dos casos é investigar a eficiência do MTOQ quando as etapas em que o SDN evolui unitariamente são realizadas no regime de tempos finitos. Os estudos mostrados nesta tese têm como inspiração o trabalho recente de Peterson et al., Ref. [56], no qual um MTOQ baseado em um SDN foi caracterizado no contexto de ressonância magnética nuclear (RMN). Especialmente, com o intuito de fornecer uma prova de conceito, os autores implementaram experimentalmente o MTOQ em questão. O mesmo esquema experimental foi implementado como prova de conceito para o caso em que o MTOQ de interesse nesta tese opera com um de seus reservatórios com temperatura negativa, veja a Ref. [81].

Além deste capítulo introdutório, esta tese é composta por mais quatro capítulos: o Cap. 2 tem o intuito de apresentar uma breve introdução à termodinâmica quântica; o Cap. 3 fornece alguns conceitos básicos de RMN; no Cap. 4 são apresentados os resultados dos estudos mencionados acima; e, por fim, o Cap. 5 contém as considerações finais. Há também dois apêndices: o Ap. A apresenta a derivação microscópica da forma geral da equação mestra markoviana, enquanto o Ap. B apresenta a dedução e resolução de algumas equações mestras markovianas específicas.

TERMODINÂMICA QUÂNTICA

Neste capítulo é apresentada a descrição termodinâmica de sistemas quânticos de tamanho finito usada nos estudos descritos na presente tese. Inicialmente, visando auxiliar na exposição e compreensão do tema em questão, é fornecida uma breve introdução à termodinâmica clássica; contudo, presume-se que o leitor esteja familiarizado com esse tópico e possua conhecimentos básicos sobre termodinâmica estatística e mecânica quântica. Exposições amplas desses conteúdos fundamentais podem ser encontradas, por exemplo, nas Refs. [1–5, 7, 82].

2.1 Termodinâmica clássica

A termodinâmica clássica é uma teoria fenomenológica que tem como propósito o estudo de sistemas macroscópicos em equilíbrio. Nesse contexto, os sistemas macroscópicos abordados são convenientemente chamados de sistemas termodinâmicos. Com base na experimentação, a termodinâmica clássica se utiliza de um pequeno conjunto de leis empíricas, conhecidas como leis da termodinâmica, para descrever os sistemas termodinâmicos estudados. O conceito de equilíbrio e as leis da termodinâmica são alguns dos assuntos abordados nesta seção.

2.1.1 Conceitos básicos

Um dado sistema termodinâmico, o qual se deseja estudar, pode estar ou não em contato (interagindo) com outros sistemas termodinâmicos vizinhos. Se ele não está em contato com nenhum outro sistema, então ele é dito isolado. Por outro lado, se esse não é o caso, o sistema termodinâmico em questão pode trocar partículas e energia com outros sistemas. Se ele puder trocar apenas energia com outros sistemas, então ele é dito fechado. Por sua vez, se ele puder trocar partículas (e, possivelmente, também energia) com outros sistemas, então ele é dito aberto.

A troca de energia entre um sistema termodinâmico de interesse e outros sistemas termodinâmicos com os quais ele está em contato pode ocorrer nas formas de trabalho e calor. O trabalho é uma quantidade definida por outras teorias físicas como a mecânica newtoniana e o eletromagnetismo. O calor, por sua vez, é uma quantidade introduzida pela termodinâmica clássica. De maneira direta, o calor é definido como qualquer energia trocada entre sistemas que não seja trabalho. Se dois sistemas termodinâmicos podem trocar calor um com o outro, é dito então que eles estão em contato térmico.

Assim como outras teorias físicas, a termodinâmica clássica se utiliza do conceito de estado para descrever a termodinâmica dos sistemas abordados. O estado de um sistema termodinâmico, também denominado macroestado, é representado por um conjunto apropriado de grandezas macroscópicas independentes conhecidas como variáveis de estado. Dentre as grandezas macroscópicas mensuráveis, algumas dependem do tamanho do sistema termodinâmico, as chamadas grandezas extensivas, e outras não, as chamadas grandezas intensivas. Especificamente, se o tamanho de um sistema termodinâmico é duplicado, o valor de suas quantidades extensivas também é. Como exemplos de quantidades termodinâmicas, é importante citar o volume, a pressão, o número de partículas e o potencial químico. Dentre as grandezas citadas, o volume e o número de partículas são quantidades extensivas, enquanto a pressão e o potencial químico são quantidades intensivas.

O conceito de estado de equilíbrio, como já mencionado, é fundamental para a aplicação da termodinâmica clássica. A experimentação demonstra que o equilíbrio é uma condição alcançada naturalmente pelos sistemas termodinâmicos quando os fluxos de energia e partículas cessam. Em um estado de equilíbrio, as quantidades macroscópicas que descrevem um sistema termodinâmico não mudam com o tempo e ele não possui memória de como e quando atingiu tal estado. A experimentação também mostra que os estados de equilíbrio podem ser descritos apenas pelas quantidades extensivas dos sistemas termodinâmicos. Uma característica relevante de um estado de equilíbrio é que ele é geralmente homogêneo, o que significa que as propriedades do sistema termodinâmico não dependem da posição ao longo de sua extensão.

A termodinâmica clássica busca resolver um problema bem definido conhecido como problema fundamental da termodinâmica. Considerando um sistema termodinâmico inicialmente em um dado estado de equilíbrio, o problema fundamental da termodinâmica consiste em encontrar o estado de equilíbrio que o sistema em questão atinge após sofrer alguma alteração como, por exemplo, uma mudança em seu volume. Se a alteração ocorrer lentamente, de modo que o sistema termodinâmico passe por um contínuo de estados de equilíbrio durante o processo, o sistema termodinâmico pode retornar ao seu estado inicial pelo caminho oposto sem necessitar de energia adicional. Se isso acontece, o processo é considerado reversível. Por outro lado, se o sistema termodinâmico passar por estados de não-equilíbrio durante o processo, ele só retorna ao seu estado inicial pelo caminho oposto

se for fornecido a ele energia extra. Nesse caso, o processo é considerado irreversível. Dessa forma, geralmente os processos reversíveis ocorrem no regime quase-estático, enquanto os processos irreversíveis se dão no regime de tempos finitos.

2.1.2 As leis da termodinâmica

As leis da termodinâmica estão no cerne da termodinâmica clássica e são essenciais para a resolução do problema fundamental da termodinâmica. Esse conjunto de leis, por sua vez, é constituído pelas chamadas lei zero, primeira lei, segunda lei e terceira lei da termodinâmica. Iniciando com a primeira delas, a lei zero da termodinâmica por ser enunciada da seguinte forma:

Lei zero da termodinâmica. Se dois sistemas termodinâmicos em contato térmico entre si estão em equilíbrio mútuo (equilíbrio térmico), então ambos possuem a mesma quantidade termodinâmica denominada temperatura.

Como consequência da lei zero da termodinâmica, se um dado sistema termodinâmico A está em equilíbrio térmico com outro sistema termodinâmico B, e B está em equilíbrio térmico com outro sistema termodinâmico C, então A e C estão em equilíbrio térmico um com o outro. Dessa forma, os sistemas termodinâmicos A, B e C possuem a mesma temperatura T . Como se pode ver, a temperatura não depende do tamanho do sistema termodinâmico, o que faz dela uma quantidade intensiva.

A medição da temperatura de um sistema termodinâmico pode ser feita utilizando diferentes escalas de temperatura como, por exemplo, as escalas Celsius, Fahrenheit e Kelvin. No entanto, a escala de temperatura sobre a qual a termodinâmica clássica é construída, a chamada escala absoluta de temperatura, é a escala de Kelvin. Nessa escala, a temperatura é sempre positiva; precisamente, $T \in (0, \infty)$.

A primeira lei da termodinâmica, por sua vez, estabelece o princípio de conservação de energia para sistemas termodinâmicos. Especificamente, a primeira lei da termodinâmica diz que:

Primeira lei da termodinâmica. Todo sistema termodinâmico em equilíbrio possui uma quantidade chamada energia interna, representada aqui por E , a qual obedece à lei de conservação

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

em que Q e W são, respectivamente, o calor e o trabalho trocados entre o sistema termodinâmico de interesse e seu entorno durante algum processo.

A energia interna de um sistema termodinâmico em equilíbrio é uma função de estado, o que significa que ela é uma função das variáveis de estado, e somente sua variação tem significado físico. Sendo assim, não importa o caminho tomado entre dois estados de

equilíbrio, a variação da energia interna do sistema termodinâmico depende apenas das variáveis de estado no início e no final do processo considerado. Por outro lado, o calor e o trabalho são geralmente variáveis de processo, isto é, eles geralmente dependem do caminho tomado entre os estados de equilíbrio inicial e final. Como se pode ver por meio da Eq. (2.1), o calor (trabalho) é uma variável de estado somente se o trabalho (calor) for zero durante o processo.

Antes de prosseguir para o enunciado da segunda lei da termodinâmica, é interessante escrever a Eq. (2.1) em sua forma diferencial. Tomando a diferencial da Eq. (2.1), tem-se então

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad (2.2)$$

em que d e δ estão relacionados a diferenciais exatas e inexatas, respectivamente. A diferencial exata dE vem do fato de E ser uma função de estado, enquanto as diferenciais inexatas δQ e δW decorrem de Q e W serem (geralmente) variáveis de processo [4].

Voltando à exposição das leis da termodinâmica, a segunda lei da termodinâmica termodinâmica pode ser enunciada como a seguir:

Segunda lei da termodinâmica. Todo sistema termodinâmico em equilíbrio possui uma quantidade chamada entropia, representada comumente por S , cuja variação obedece a desigualdade

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_R}, \quad (2.3)$$

na qual T_R é a temperatura de um reservatório térmico com o qual o sistema termodinâmico possa estar em contato.

A segunda lei da termodinâmica estabelece uma direção preferencial para a evolução do estado de um sistema termodinâmico. Voltando ao problema fundamental da termodinâmica, um sistema termodinâmico inicialmente em equilíbrio evolui para um novo estado de equilíbrio após ser submetido a algum processo. Em detalhe, a segunda lei da termodinâmica diz que existe uma função de estado chamada entropia, cuja variação na passagem do estado de equilíbrio inicial para o final satisfaz a Eq. (2.3). A igualdade na Eq. (2.3) é satisfeita somente se o processo ao qual o sistema termodinâmico é submetido for reversível. Além disso, note que o lado direito da Eq. (2.3) está relacionado ao calor recebido ou cedido a um reservatório térmico com temperatura T_R fixa ou variável. Dessa forma, se o sistema termodinâmico de interesse se encontra isolado termicamente, então a Eq. (2.3) reduz a $\Delta S \geq 0$.

Por fim, o enunciado da terceira lei da termodinâmica pode ser feito da seguinte maneira:

Terceira lei da termodinâmica. A entropia de um sistema termodinâmico tende a zero conforme sua temperatura tende a zero.

2.1.3 Motores térmicos clássicos

Os MTCs são dispositivos capazes de transformar parte do calor absorvido de uma dada fonte de calor em trabalho útil. A substância responsável por essa transformação, por exemplo um gás, é comumente chamada de substância de trabalho. Os MTCs de interesse aqui são o motor térmico de Carnot clássico (MTCC) e o motor térmico de Otto clássico (MTOC). Tanto o MTCC quanto o MTOC são motores cíclicos. O ciclo que descreve o funcionamento do MTCC e do MTOC são conhecidos, respectivamente, como ciclo de Carnot clássico e ciclo de Otto clássico. Por simplicidade, a substância de trabalho considerada aqui, para ambos os ciclos, é um gás ideal.

O ciclo de Carnot clássico é constituído por quatro etapas: duas etapas isentrópicas e duas etapas isotérmicas. Em cada uma das etapas isentrópicas, o gás, em isolamento térmico, passa por um processo no qual seu volume é alterado de modo que sua entropia permaneça inerte. Em uma dessas etapas o gás é comprimido, enquanto na outra o gás é expandido. Em cada etapa isotérmica, o gás, agora em contato térmico com um reservatório térmico, passa por um processo em que seu volume é alterado de maneira que sua temperatura seja sempre a mesma: a temperatura do reservatório térmico. O gás é aquecido em uma dessas etapas, e resfriamento na outra. Como se pode notar, todas as etapas do ciclo de Carnot são reversíveis e, portanto, ocorrem no regime quase-estático.

O ciclo de Otto também é formado por quatro etapas: duas etapas isentrópicas e duas etapas isobáricas. As etapas isentrópicas seguem como na descrição do ciclo de Carnot fornecida acima. As etapas isocóricas, por sua vez, ocorrem da seguinte maneira: o gás evolui em contato térmico com um determinado reservatório térmico, mantendo sem volume constante, até a completa termalização. Diferente das etapas isentrópicas, as etapas isobáricas são irreversíveis.

O ciclo de Carnot, assim como o ciclo de Otto, pode operar como um motor térmico, como um refrigerador ou como um aquecedor. O que faz com que um determinado ciclo opere como um motor térmico é a condição de que seja extraído dele uma quantidade de trabalho líquido (trabalho útil). Considerando a convenção de sinal em que $W < 0$ indica que a substância de trabalho realiza trabalho, e $W > 0$ indica que trabalho foi realizado sobre a substância de trabalho, o trabalho líquido W_{liq} de um ciclo é então a soma dos trabalhos em todas as suas etapas. Dessa forma, a condição para que um ciclo funcione como um motor térmico é, portanto, $W_{liq} < 0$.

Com o ciclo operando como um motor térmico, é importante então avaliar seu desempenho. O desempenho de qualquer motor térmico é quantificado por meio das quantidades conhecidas como eficiência e potência. A eficiência é definida como

$$\eta = -\frac{W_{liq}}{Q_{abs}}, \quad (2.4)$$

com Q_{abs} sendo o calor absorvido pela substância de trabalho durante o ciclo. Por sua vez, a potência é dada pela expressão

$$P = -\frac{W_{liq}}{\tau_c}, \quad (2.5)$$

na qual τ_c é o tempo que a substância de trabalho leva para completar um ciclo do motor térmico. Como se pode ver, a eficiência é a fração de calor absorvido que é transformada em trabalho líquido, enquanto a potência é a quantidade de trabalho líquido gerada em uma dada unidade de tempo. Voltando ao MTCC e ao MTOC, a eficiência do MTCC é

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.6)$$

em que $T_{1(2)}$ é a temperatura do reservatório térmico frio (quente), e a eficiência do MTOC é

$$\eta_{Otto} = 1 - \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.7)$$

sendo $V_{1(2)}$ o volume do gás no início (final) da etapa em que ele é expandido. Devido a todas as suas etapas serem reversíveis, a eficiência de Carnot é a eficiência máxima que um MTCs que opera com reservatórios térmicos pode alcançar. Como as etapas isocóricas do ciclo de Otto são irreversíveis, a eficiência de Otto é menor ou igual à eficiência de Carnot ($\eta_{Otto} \leq \eta_C$). Por fim, uma vez que as etapas isentrópicas ocorrem do regime quase-estático, a potência do MTCC e do MTOC é nula ($\tau_c \rightarrow \infty$).

2.2 Termodinâmica quântica

A termodinâmica quântica é uma teoria em desenvolvimento que busca, em especial, descrever a termodinâmica de sistemas quânticos microscópicos. O objetivo desta seção é introduzir alguns conceitos básicos sobre termodinâmica quântica necessários para os estudos sobre MTQs desenvolvidos nesta tese. A abordagem utilizada aqui é baseada no trabalho de R. Alicki de 1979, Ref. [37], no qual ele trata da termodinâmica de sistemas quânticos fracamente acoplados a reservatórios térmicos.

2.2.1 Dinâmica de um sistema quântico acoplado fracamente a um reservatório térmico

De acordo com a mecânica quântica, a dinâmica de um sistema quântico isolado (o que significa que ele não interage com nenhum outro sistema quântico) é descrita pela equação de von Neumann

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H(t), \rho(t)], \quad (2.8)$$

na qual $H(t)$ e $\rho(t)$ são, respectivamente, o hamiltoniano e o operador densidade (ou estado) do sistema quântico no instante t . No caso em que o sistema quântico em questão interage com um dado reservatório, a dinâmica do sistema total também é fornecida pela equação de von Neumann, mas agora com hamiltoniano total $H_{tot}(t)$ e estado total $\rho_{tot}(t)$. O hamiltoniano total tem a forma $H_{tot}(t) = H(t) + H_R + H_{int}$, com H_R sendo o hamiltoniano do reservatório e H_{int} o hamiltoniano que descreve a interação entre o sistema quântico de interesse e o reservatório. A forma geral do hamiltoniano de interação é

$$H_{int} = \hbar \sum_k s_k r_k, \quad (2.9)$$

em que s_k e r_k são, respectivamente, operadores do sistema quântico de interesse e do reservatório.

Considerando algumas aproximações, especificamente as aproximações de Born-Markov e de ondas girantes, a dinâmica reduzida de um sistema quântico com hamiltoniano independente do tempo ($H(t) = H$) acoplado fracamente a um reservatório térmico é dada pela equação mestra markoviana

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + D[\rho(t)], \quad (2.10)$$

na qual o termo $D[\rho(t)]$ é conhecido como dissipador. Como o reservatório é térmico, o estado assintótico (ou estado estacionário) dessa equação é o estado de Gibbs [83]

$$\rho(t \rightarrow \infty) = \rho_G = \frac{e^{-\beta_R H}}{Z}, \quad (2.11)$$

com temperatura $T_R = 1/k_B \beta_R$ (sendo k_B a constante de Boltzmann) e função partição $Z = \text{tr}(e^{-\beta_R H})$. Os detalhes para se chegar à Eq. (2.10), incluindo as aproximações e a forma do dissipador (Eq. (A.37)), são mostrados no Ap. A.

Por fim, é interessante dizer que a dedução da Eq. (2.10), fornecida no Ap. A, continua válida se o hamiltoniano variar lentamente no tempo [37]. Com isso em mente, H pode então ser substituído por $H(t)$ na Eq. (2.10). O cuidado que se deve ter é com relação ao dissipador, pois agora ele é dado em termos dos autoestados de $H(t)$.

2.2.2 Primeira e segunda lei da termodinâmica

A primeira e a segunda lei da termodinâmica foram descritas na seção anterior para sistemas macroscópicos em equilíbrio. Como uma teoria de não-equilíbrio, a termodinâmica quântica define primeiramente a energia interna e a entropia de um sistema quântico qualquer, esteja ele em equilíbrio ou não. A energia interna $E(t)$ de um sistema quântico isolado ou acoplado fracamente a um reservatório térmico é identificada como

sendo o valor esperado de seu hamiltoniano, isto é,

$$E(t) = \text{tr} [H(t) \rho(t)]. \quad (2.12)$$

Por sua vez, a entropia $S(t)$ de um sistema quântico é descrita aqui como sendo proporcional à entropia de von Neumann $S_{vn}(t)$,

$$S(t) = k_B S_{vn}(t) = -k_B \text{tr} \{ \rho(t) \ln [\rho(t)] \}. \quad (2.13)$$

Na situação de equilíbrio, isto é, quando o estado do sistema quântico é descrito pelo estado de Gibbs ρ_G , as Eqs. (2.12) e (2.13) são precisamente as expressões usadas na termodinâmica estatística [4]. Para deixar claro, é importante enfatizar que a formulação considerada aqui assume que as Eqs. (2.12) e (2.13) também descrevem a termodinâmica de sistemas quânticos em situações de não-equilíbrio. Contudo, é importante dizer que a utilização da entropia de von Neumann na descrição da termodinâmica de sistemas quânticos é passível de críticas.

Além da identificação da energia interna do sistema quântico, a primeira lei da termodinâmica requer a identificação do calor e do trabalho durante a evolução. Para isso, primeiramente é feita a diferenciação da Eq. (2.12) com relação a t , o que resulta em

$$\frac{dE(t)}{dt} = \text{tr} \left[H(t) \frac{d\rho(t)}{dt} \right] + \text{tr} \left[\frac{dH(t)}{dt} \rho(t) \right]. \quad (2.14)$$

Com isso, R. Alicki identificou o calor e o trabalho como sendo

$$Q = \int_0^\tau dt \text{tr} \left[H(t) \frac{d\rho(t)}{dt} \right] \quad (2.15)$$

e

$$W = \int_0^\tau dt \text{tr} \left[\frac{dH(t)}{dt} \rho(t) \right], \quad (2.16)$$

nos quais τ é o tempo da evolução. Como a dependência temporal no hamiltoniano surge da ação de forças externas que variam com o tempo, por exemplo forças provenientes da ação de campos eletromagnéticos clássicos, o termo contendo $dH(t)/dt$ é então identificado com trabalho. Com isso, tem-se então a primeira lei da termodinâmica

$$\Delta E = E(\tau) - E(0) = Q + W, \quad (2.17)$$

com Q e W dados pelas Eqs. (2.15) e (2.16), respectivamente.

Finalmente, a segunda lei da termodinâmica deve ser verificada para a entropia dada pela Eq. (2.13), juntamente com a definição de calor fornecida pela Eq. (2.15). Para

isso, é conveniente escrever a segunda lei da termodinâmica na forma diferencial

$$\frac{dS(t)}{dt} - \frac{J_Q(t)}{T_R} \geq 0, \quad (2.18)$$

em que

$$J_Q(t) = \text{tr} \left[H(t) \frac{d\rho(t)}{dt} \right]. \quad (2.19)$$

Após algumas manipulações relativamente simples, pode-se mostrar que o lado esquerdo da Eq. (2.18) possui a identidade

$$\frac{dS(t)}{dt} - \frac{J_Q(t)}{T_R} = -k_B \frac{dS(\rho(t) \parallel \rho_G)}{dt}, \quad (2.20)$$

na qual $S(\rho(t) \parallel \rho_G)$, conhecida com entropia relativa, tem a forma

$$S(\rho(t) \parallel \rho_G) = \text{tr} \{ \rho(t) \ln [\rho(t)] \} - \text{tr} [\rho(t) \ln (\rho_G)], \quad (2.21)$$

com ρ_G dado pela Eq. (2.11). Dados dois estados $\rho_A(t)$ e $\rho_B(t)$ descritos pelo mesmo mapa dinâmico, é conhecido que

$$S(\rho_A(t + \Delta t) \parallel \rho_B(t + \Delta t)) \leq S(\rho_A(t) \parallel \rho_B(t)). \quad (2.22)$$

Considerando $\rho_A = \rho$ e $\rho_B = \rho_G$, tem-se então

$$S(\rho(t + \Delta t) \parallel \rho_G) \leq S(\rho(t) \parallel \rho_G), \quad (2.23)$$

pois ρ_G é o estado estacionário da Eq. (2.10) e, portanto, invariante. Consequentemente, observa-se que

$$-k_B \frac{dS(\rho(t) \parallel \rho_G)}{dt} \geq 0, \quad (2.24)$$

como se queria verificar. Portanto, a Eq. (2.18) é satisfeita para qualquer estado $\rho(t)$, seja ele um estado de equilíbrio ou não.

2.2.3 Motores térmicos quânticos

Como dito no Cap. 1, os motores térmicos cuja substância de trabalho é um sistema quântico microscópico ficaram conhecidos como MTQs. Em especial, o MTQ de interesse nesta tese é o MTOQ, o qual tem seu funcionamento descrito pelo chamado ciclo de Otto quântico. De maneira semelhante ao ciclo de Otto clássico discutido na seção anterior, o ciclo de Otto quântico é formado por duas etapas isentrópicas e duas etapas análogas às etapas isocóricas. Em cada uma das etapas isentrópicas, a substância de trabalho evolui unitariamente enquanto seu hamiltoniano varia no tempo. Note que a

unitariedade implica que a entropia não se altera durante a evolução, pois a Eq. (2.13) é invariante por transformação unitária. Em cada etapa isocórica, a substância de trabalho evolui acoplada a um determinado reservatório térmico até a completa termalização, mantendo seu hamiltoniano inalterado durante todo o processo. Assim como no ciclo de Otto clássico, o ciclo de Otto quântico descrito aqui opera como um motor térmico somente se a condição $W_{liq} < 0$ for satisfeita. Para se chegar ao trabalho líquido W_{liq} , o trabalho em cada etapa do ciclo é obtido por meio da Eq. (2.16). Além disso, ao se usar a Eq. (2.15) para calcular o calor absorvido Q_{abs} , a eficiência e a potência do MTOQ são obtidas usando as Eqs. (2.4) e (2.5), respectivamente.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

RMN é uma área que se fundamenta na observação de transições entre estados de núcleos atômicos. Inicialmente, os estados acessados nos experimentos de RMN possuem níveis de energia degenerados, o que impossibilita a observação das transições. Porém, se os núcleos atômicos possuírem momento de dipolo magnético não-nulo, a degenerescência pode ser quebrada ao se utilizar campos magnéticos estáticos suficientemente fortes. Com a degenerescência quebrada, as transições podem então ser induzidas ao submeter os núcleos atômicos a campos magnéticos que oscilam no tempo com frequências aproximadamente iguais às frequências entre os níveis de energia, o que é conhecido como fenômeno de ressonância. Tais transições são o principal assunto do presente capítulo. A seguir é fornecida uma breve introdução à RMN baseada nas Refs. [84, 85].

3.1 Princípios gerais

Em RMN, os núcleos atômicos são considerados objetos quânticos, enquanto os campos magnéticos são considerados objetos clássicos. Sendo assim, a descrição semiclassical da interação de um núcleo atômico com um campo magnético é fornecida pelo hamiltoniano

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (3.1)$$

no qual $\vec{\mu}$ é o operador vetor momento de dipolo magnético, e \vec{B} é o vetor campo magnético. Por sua vez, o momento de dipolo magnético é dado por

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma_n\vec{I}, \quad (3.2)$$

em que γ_n é o fator giromagnético nuclear (uma constante característica de cada núcleo atômico) e \vec{I} é o operador de spin nuclear (o operador momento angular total do núcleo). A depender do núcleo atômico em questão, o fator giromagnético nuclear pode ser positivo ou negativo; no entanto, o caso em que $\gamma_n > 0$ é o mais comum.

Na teoria dos momentos angulares, os estados comumente usados para expandir o operador de spin nuclear (e, conseqüentemente, o hamiltoniano H) são os estados $|I, m\rangle$, os quais satisfazem as relações

$$\vec{I}^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \quad (3.3)$$

e

$$I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle, \quad (3.4)$$

nas quais I_z é a componente z de \vec{I} e I é o número quântico de spin nuclear. Para cada número quântico I , o qual é um número inteiro ou semi-inteiro, há um subespaço com $2I+1$ estados $|I, m\rangle$, os quais correspondem a $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$.

Os operadores que promovem as transições entre os estados $|I, m\rangle$ são os operadores levantamento e abaixamento, representados aqui por I_+ e I_- , respectivamente. A atuação desses operadores nos estados $|I, m\rangle$ resulta em

$$I_+ |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle \quad (3.5)$$

e

$$I_- |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle. \quad (3.6)$$

Especificamente, os operadores levantamento e abaixamento são dados por $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$, com $I_{x(y)}$ sendo a componente $x(y)$ do operador de spin nuclear.

As energias típicas envolvidas nos experimentos de RMN não são capazes de promover transições entre estados com diferente números quânticos I , o que faz do spin nuclear uma constante de movimento. Sendo assim, o número quântico I determina o subespaço no qual as transições acontecem, especificamente o subespaço $\{|I, -I\rangle, |I, -I+1\rangle, \dots, |I, I-1\rangle, |I, I\rangle\}$. Como exemplo, nos núcleos atômicos com $I = 1/2$ as transições ocorrem entre os estados $|1/2, -1/2\rangle$ e $|1/2, 1/2\rangle$, como é o caso dos núcleos de hidrogênio ^1H e carbono ^{13}C . Na notação, os índices 1 e 13 correspondem à soma dos prótons e nêutrons (o número de massa) dos núcleos de hidrogênio e carbono, respectivamente. De acordo com a mecânica quântica, o operador de spin nuclear (e, conseqüentemente, o número quântico de spin nuclear) é obtido por meio da combinação dos operadores de momento angular orbital e de spin dos prótons e nêutrons que compõem o núcleo atômico, veja a Ref. [84].

Os experimentos realizados em RMN lidam com amostras contendo ensembles de núcleos atômicos. Nesses experimentos, não se tem acesso aos núcleos atômicos individualmente, mas sim a todos eles simultaneamente. Isso significa que o resultado de uma única medição de um observável em uma dada amostra é a média do observável no ensemble de núcleos analisado. Especificamente, uma única medição de um dado observável A (por exemplo, a componente I_x , I_y ou I_z do operador de spin nuclear \vec{I})

fornece como resultado o valor esperado $\text{tr}(A\rho)$, sendo ρ o operador densidade que descreve o estado do ensemble de núcleos atômicos. Além disso, o valor esperado dos observáveis mensurados pode mudar com o tempo, a depender da dinâmica do estado ρ . Por sua vez, a dinâmica de ρ quando o ensemble de núcleos atômicos está sujeito a um campo magnético é fornecida pela já mencionada equação de von Neumann, Eq. (2.8), com hamiltoniano dado pela Eq. (3.1).

3.2 Interação dos núcleos atômicos com campos magnéticos estáticos

É interessante agora discutir o caso particular em que um dado núcleo atômico interage com um campo magnético estático. Especificamente, visando os objetivos da presente tese, é abordado aqui a interação de um núcleo atômico de número quântico $I = 1/2$ com um campo magnético estático na direção z . Nesse caso, o momento de dipolo magnético é dado pela expressão

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2}\hbar\gamma_n(\sigma_x\hat{x} + \sigma_y\hat{y} + \sigma_z\hat{z}), \quad (3.7)$$

na qual σ_α é a matriz de Pauli α ($\alpha = x, y, z$). Note que, para $I = 1/2$, o operador de spin nuclear assume a forma $\vec{I} = \frac{1}{2}(\sigma_x\hat{x} + \sigma_y\hat{y} + \sigma_z\hat{z})$. Por sua vez, o vetor campo magnético estático é escrito como

$$\vec{B}_0 = B_0\hat{z}, \quad (3.8)$$

em que B_0 é a magnitude do vetor campo magnético ($B_0 > 0$). Com isso, substituindo as Eqs. (3.7) e (3.8) na Eq. (3.1), tem-se o hamiltoniano

$$H_L = -\frac{1}{2}\hbar\omega_L\sigma_z, \quad (3.9)$$

no qual ω_L é a frequência de Larmor ($\omega_L = \gamma_n B_0$).

Conforme discutido na seção anterior, o subespaço de estados de um núcleo atômico com $I = 1/2$ é formado pelos estados $|1/2, -1/2\rangle$ e $|1/2, 1/2\rangle$, os quais são autoestados de I_z . Uma vez que $I_z = \frac{1}{2}\sigma_z$, o estado $|1/2, \pm 1/2\rangle$ é autoestado de σ_z com autovalor ± 1 , veja a Eq. (3.4). Assim, assumindo $\gamma_n > 0$ ($\omega_L > 0$), a atuação de H_L no estado $|\pm\rangle = |1/2, \mp 1/2\rangle$ leva a equação de autovalores

$$H_L |\pm\rangle = E_\pm |\pm\rangle, \quad (3.10)$$

na qual $E_\pm = \pm\frac{1}{2}\hbar\omega_L$, com $E_+ > 0$ e $E_- < 0$. Note que a motivação para o uso da notação $|\pm\rangle = |1/2, \mp 1/2\rangle$ vem do fato dos estados $|1/2, -1/2\rangle$ e $|1/2, 1/2\rangle$ serem os estados excitado ($E_+ > 0$) e fundamental ($E_- < 0$), respectivamente. Portanto, a Eq. (3.10)

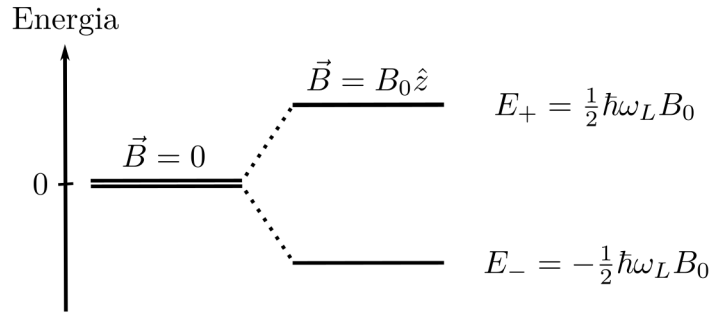


Figura 3.1: Representação dos níveis de energia dos estados fundamental e excitado, E_- e E_+ , de um núcleo atômico com número quântico de spin nuclear $I = 1/2$ (e frequência de Larmor $\omega_L > 0$) na ausência e na presença de um campo magnético estático $\vec{B} = B_0\hat{z}$.

demonstra a quebra da degenerescência dos estados $|1/2, -1/2\rangle$ e $|1/2, 1/2\rangle$ provocada por \vec{B}_0 , o que é ilustrado na Fig. 3.1.

Inicialmente, as amostras analisadas em RMN se encontram em equilíbrio térmico, o que significa que os ensembles de núcleos atômicos são descritos por estados de Gibbs, Eq. (2.11). Na presença de um campo magnético estático, o estado de Gibbs de um ensemble de núcleos com $I = 1/2$ é dado por

$$\rho_G = \frac{e^{-\beta H_L}}{Z} = \frac{e^{\beta\hbar\omega_L/2}}{e^{\beta\hbar\omega_L/2} + e^{-\beta\hbar\omega_L/2}} |-\rangle\langle -| + \frac{e^{-\beta\hbar\omega_L/2}}{e^{\beta\hbar\omega_L/2} + e^{-\beta\hbar\omega_L/2}} |+\rangle\langle +|, \quad (3.11)$$

em que $Z = \text{tr}(e^{-\beta H_L})$. No limite de altas temperaturas, o qual é definido por $\beta\hbar\omega_L \ll 1$, pode-se usar a aproximação $e^{\pm\beta\hbar\omega_L/2} \simeq 1 \pm \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_L$. Ao usar essa aproximação, o estado de Gibbs é escrito na forma

$$\rho_G = \frac{1}{2} \left(\mathcal{I} + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_L\sigma_z \right), \quad (3.12)$$

em que \mathcal{I} é o operador identidade. Considerando as frequências de Larmor típicas em RMN, o limite de altas temperaturas é válido para temperaturas acima de um 1 Kelvin, veja a Ref. [84].

3.3 Interação dos núcleos atômicos com campos magnéticos oscilantes

Com o intuito de abordar a interação de um núcleo atômico com um campo magnético oscilante, é conveniente considerar novamente como exemplo um núcleo atômico com número quântico $I = 1/2$. Nesse caso, assumindo que a degenerescência dos níveis de energia foi quebrada por um campo magnético estático, o campo magnético capaz de realizar transições entre os estados fundamental $|-\rangle$ e excitado $|+\rangle$ do núcleo deve

oscilar aproximadamente na frequência de Larmor, pois $\Delta E = E_+ - E_- = \hbar\omega_L$. Nos experimentos de RMN, são frequentemente empregados campos magnéticos estáticos de alguns teslas, o que faz com que a frequência de Larmor dos núcleos seja da ordem de MHz (radiofrequência). Por outro lado, os campos magnéticos de radiofrequência comumente usados em RMN são da ordem de alguns gauss (1 gauss = 10^{-4} tesla), de modo que a perturbação causada por eles no espaçamento dos níveis de energia é desprezível.

Usando a teoria de perturbação dependente do tempo, a probabilidade de transição do estado $|-\rangle$ para o estado $|+\rangle$ é dada pela expressão [82]

$$P_{|-\rangle \rightarrow |+\rangle} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_L t'} \langle + | H_{rf}(t') | - \rangle \right|^2, \quad (3.13)$$

em que $H_{rf}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{rf}(t)$, com $\vec{B}_{rf}(t)$ sendo o campo magnético de radiofrequência. Como $\vec{\mu}$ é dado pela Eq. (3.7), pode-se ver então que a componente z de $\vec{B}_{rf}(t)$ não promove transição, pois $\langle + | \sigma_z | - \rangle = 0$. Sendo assim, considerando uma polarização circular no plano xy , o campo magnético de radiofrequência de interesse aqui é dado por

$$\vec{B}_{rf}(t) = B_{rf} [\cos(\omega_{rf}t + \phi) \hat{x} + \sin(\omega_{rf}t + \phi) \hat{y}], \quad (3.14)$$

em que B_{rf} é a amplitude do campo, ω_{rf} é a frequência com que ele oscila, e ϕ é a fase. Com isso, a interação ressonante entre o núcleo atômico e o campo magnético de radiofrequência é descrita então pelo hamiltoniano

$$H_{rf}(t) = -\frac{1}{2} \hbar \Omega_{rf} [\cos(\omega_L t + \phi) \sigma_x + \sin(\omega_L t + \phi) \sigma_y], \quad (3.15)$$

no qual $\Omega_{rf} = \gamma_n B_{rf}$.

Na presença do campo magnético estático e do campo magnético de radiofrequência, a dinâmica de um ensemble de átomos com $I = 1/2$ é fornecida pela equação de von Neumann, Eq. (2.8), com hamiltoniano

$$H(t) = H_L + H_{rf}(t). \quad (3.16)$$

Em RMN, é mais conveniente lidar com a equação de von Neumann na representação de interação, ao invés da representação de Schrödinger. A mudança de representação é feita atuando, respectivamente, os operadores $U_0(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} = e^{-iH_L t/\hbar}$ e $U_0^\dagger(t)$ à direita e à esquerda da Eq. (2.8). Fazendo isso, chega-se então à equação de von Neumann na representação de interação

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{H}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (3.17)$$

na qual

$$\tilde{H}(t) = U_0^\dagger(t) H_{rf}(t) U_0(t) \quad (3.18)$$

e

$$\tilde{\rho}(t) = U_0^\dagger(t) \rho(t) U_0(t). \quad (3.19)$$

Observe que a notação til é usada para distinguir a representação de interação da representação de Schrödinger. Substituindo agora a Eq. (3.16) na Eq. (3.18), levando em conta as relações

$$e^{-i\omega_L t \sigma_z/2} \sigma_x e^{i\omega_L t \sigma_z/2} = \cos(\omega_L t) \sigma_x + \sin(\omega_L t) \sigma_y \quad (3.20)$$

e

$$e^{-i\omega_L t \sigma_z/2} \sigma_y e^{i\omega_L t \sigma_z/2} = \cos(\omega_L t) \sigma_y - \sin(\omega_L t) \sigma_x, \quad (3.21)$$

pode-se ver que o hamiltoniano na representação de interação é dado explicitamente pela expressão

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2} \hbar \Omega_{rf} [\cos(\phi) \sigma_x + \sin(\phi) \sigma_y]. \quad (3.22)$$

Conforme discutido na seção anterior, o estado inicial de qualquer experimento em RMN envolvendo um ensemble de núcleos atômicos com $I = 1/2$ é dado, em boa aproximação, pela Eq. (3.12). Substituindo a Eq. (3.12) na Eq. (3.19), tem-se $\tilde{\rho}_G = \rho_G$, pois $[H_L, \sigma_z] = 0$. Então, na representação de interação, o estado inicial dos experimentos continua sendo dado pela Eq. (3.12). Além disso, ao atuar o operador evolução temporal $U(t) = e^{-i\tilde{H}t/\hbar}$ e seu adjunto $U^\dagger(t)$ à esquerda e à direita da Eq. (3.12), respectivamente, obtém-se

$$\tilde{\rho}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathcal{I} + \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_L U(t) \sigma_z U^\dagger(t) \right], \quad (3.23)$$

o que mostra que somente a parte do estado ρ_G que contém σ_z sofre a ação do campo magnético de radiofrequência.

Nos experimentos realizados em RMN, os valores típicos de $\beta \hbar \omega_L$ são da ordem de 10^{-5} . Então, ao olhar para a Eq. (3.23), pode-se ver que o campo magnético de radiofrequência perturba minimamente o estado do ensemble de núcleos atômicos. Sendo assim, o estado mostrado na Eq. (3.23) não é capaz de descrever, por exemplo, a dinâmica de estados puros. No entanto, é possível fazer isso ao levar em conta somente a parte do estado que sofre a ação de $\vec{B}_{rf}(t)$. A ideia, considerando o exemplo do estado puro, é encontrar um conjunto de operações que transforme o estado ρ_G no estado

$$\tilde{\rho}_{|\psi\rangle} = \frac{1}{2} (1 - \epsilon) \mathcal{I} + \epsilon |\tilde{\psi}\rangle \langle \tilde{\psi}|, \quad (3.24)$$

sendo ϵ uma constante e $|\tilde{\psi}\rangle$ o estado puro que se deseja abordar, o qual recebe o nome

de estado pseudo-puro. Com isso, a evolução temporal de $\tilde{\rho}_{|\psi\rangle}$ é dada pela expressão

$$\tilde{\rho}(t) = \frac{1}{2} (1 - \epsilon) \mathcal{I} + \epsilon U(t) |\tilde{\psi}\rangle \langle \tilde{\psi}| U^\dagger(t), \quad (3.25)$$

ficando, portanto, evidente a dinâmica quântica do estado pseudo-puro. A partir do estado pseudo-puro, é possível construir qualquer outro estado. Além disso, o estado pseudo-puro ajuda a entender a atuação do operador evolução temporal. Comparando a expressão $U(t) = e^{i\Omega_{rf}t[\cos(\phi)\sigma_x + \sin(\phi)\sigma_y]/2}$ com o operador de rotação $R(\theta) = e^{i\theta\hat{n}\cdot\vec{I}}$, no qual θ é o ângulo de rotação e \hat{n} é um vetor unitário, pode-se ver que $U(t)$ provoca uma rotação de $\theta = \Omega_{rf}t$ em torno do eixo $\hat{n} = \cos(\phi)\hat{x} + \sin(\phi)\hat{y}$ no estado $|\tilde{\psi}\rangle$. A rotação de $|\tilde{\psi}\rangle$ pode ser visualizada usando a esfera de Bloch, consulte a Ref. [86].

3.4 Interações entre núcleos atômicos

Além de interagirem com campos magnéticos externos, os núcleos atômicos de interesse em uma dada amostra também interagem uns com os outros e com o ambiente que os cerca. As interações mais comuns são a interação de deslocamento químico, a interação dipolar, a interação escalar e a interação quadrupolar. A interação de deslocamento químico é a interação do núcleo atômico com o campo magnético local gerado pelo movimento orbital dos elétrons vizinhos a ele. A interação dipolar, por sua vez, corresponde à interação direta entre os momentos de dipolo magnéticos de dois núcleos atômicos por meio do campo magnético gerado por cada um deles na posição do outro. De maneira semelhante, a interação escalar também é uma interação entre os momentos de dipolo magnéticos de núcleos próximos uns dos outros, a diferença aqui é que a interação entre eles é indireta: a interação é mediada pela nuvem eletrônica que separa os núcleos atômicos em questão. Por fim, a interação quadrupolar é a interação eletrostática do momento de quadrupolo elétrico da distribuição de carga do núcleo atômico com elétrons e íons vizinhos. Apesar de ser uma interação elétrica, a interação de quadrupolo altera a orientação espacial do núcleo atômico e, conseqüentemente, exerce influência em suas propriedades magnéticas. Somente núcleos com número quântico $I > 1/2$ possuem momento de quadrupolo elétrico, pois neles a distribuição de carga não é esférica.

A amostra de interesse nesta tese é uma amostra líquida, especificamente uma solução de clorofórmio (CHCl_3), veja o Cap. 4. Nesse tipo de amostra, o movimento aleatório das moléculas faz com que algumas das interações descritas acima (interações internas) sejam desprezíveis, fazendo com que somente as interações de deslocamento químico e escalar sobrevivam [84]. Para núcleos atômicos com número quântico $I = 1/2$, por exemplo os núcleos de hidrogênio ^1H e carbono ^{13}C da molécula de clorofórmio, o

hamiltoniano que descreve o deslocamento químico tem a forma (aproximada)

$$H_{DQ} = \frac{1}{2} \hbar \delta_{iso} \gamma_n B_0 \sigma_z, \quad (3.26)$$

na qual o parâmetro δ_{iso} é chamado de deslocamento químico isotrópico. Como se pode ver ao comparar H_{DQ} com H_L (Eq. (3.9)), a interação de deslocamento químico desloca a frequência de ressonância do núcleo atômico de ω_L para $\omega = (1 - \delta_{iso}) \omega_L$. Em geral, o deslocamento químico isotrópico é consideravelmente menor que um, o que faz com que a correção na frequência de Larmor seja pequena. Por sua vez, a interação escalar entre dois núcleos atômicos A e B , ambos com número quântico $I = 1/2$, é descrita pelo hamiltoniano

$$H_J = \frac{1}{2} \hbar \pi J \sigma_{z,A} \sigma_{z,B}, \quad (3.27)$$

com J sendo a constante de acoplamento escalar e $\sigma_{z,A(B)}$ a matriz de Pauli z do núcleo atômico A (B).

Na representação de interação, se o termo de interação com o campo magnético de radiofrequência for muito maior que o termo de interação escalar, então a evolução do núcleo atômico é aproximadamente unitária. Somente essa situação é considerada na presente tese, isto é, a interação escalar é levada em conta somente quando não houver um campo magnético de radiofrequência incidindo sobre a amostra.

MOTOR TÉRMICO DE OTTO QUÂNTICO

No presente capítulo é estudado um MTOQ no qual a substância de trabalho é um SDN. Conforme discutido no Cap. 2, o ciclo de Otto quântico consiste em duas etapas isentrópicas e duas etapas isocóricas: nas etapas isentrópicas a substância de trabalho evolui unitariamente, e em cada etapa isocórica ela evolui acoplada a um dado reservatório de térmico, usualmente. O objetivo aqui é analisar a eficiência do MTOQ em questão no regime de tempos finitos ao substituir o reservatório térmico quente por outro tipo de reservatório. Neste capítulo são abordados dois tipos de reservatórios: reservatórios térmicos comprimidos e reservatórios com temperatura negativa. Além disso, também é mostrado um esquema experimental, no contexto de RMN, que pode ser utilizado como prova de conceito para os diferentes casos. No entanto, visando proporcionar uma melhor compreensão, o capítulo começa com a apresentação da situação na qual o MTOQ de interesse opera somente com reservatórios térmicos.

4.1 O motor térmico operando somente com reservatórios térmicos

Nesta seção é abordado o MTOQ proposto e implementado experimentalmente no contexto de RMN por Peterson et al. na Ref. [56]. Esse MTOQ é a base para os estudos apresentados nas próximas seções.

4.1.1 Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico

Um reservatório térmico é descrito por um estado de Gibbs, Eq. (2.11), com temperatura $T_R > 0$ e hamiltoniano H_R . Além disso, considerando como modelo físico um conjunto infinito de osciladores harmônicos quânticos com infinitas frequências Ω_k , o

hamiltoniano do reservatório é dado por

$$H_R = \hbar \sum_k \Omega_k a_k^\dagger a_k, \quad (4.1)$$

em que a_k^\dagger é o k -ésimo operador criação e a_k o k -ésimo operador aniquilação.

A dinâmica de um SDN acoplado fracamente a um reservatório térmico, conforme abordado no Cap. 2, é fornecida pela equação mestra markoviana apresentada na Eq. (2.10). Com o intuito de obter a forma explícita dessa equação, além da Eq. (4.1), é necessário especificar também os hamiltonianos que descrevem o SDN e sua interação com o reservatório térmico. O hamiltoniano do SDN tem a forma

$$H = -\frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sigma_\alpha, \quad (4.2)$$

em que ω_0 é frequência e σ_α é a matriz de Pauli α , com $\alpha = x, y, z$. Por sua vez, o hamiltoniano que descreve a interação é dado pela expressão

$$H_{int} = \hbar \sum_k g_k (\sigma_- + \sigma_+) (a_k + a_k^\dagger), \quad (4.3)$$

na qual g_k é a k -ésima constante de acoplamento e $\sigma_\pm = |\pm\rangle \langle \mp|$, sendo $|-\rangle$ e $|+\rangle$ os autoestados do hamiltoniano H ($H|\pm\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 |\pm\rangle$). Com isso, de acordo com o Ap. B, a equação mestra markoviana é

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2} (n_R + 1) [2\sigma_- \rho(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \rho(t)\}] \\ + \frac{\kappa}{2} n_R [2\sigma_+ \rho(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \rho(t)\}], \end{aligned} \quad (4.4)$$

na qual

$$n_R = \frac{1}{e^{\beta_R \hbar \omega_0} - 1}. \quad (4.5)$$

Nas Eqs. (4.4) e (4.5), κ é a taxa de decaimento, n_R é o número médio de fótons de um oscilador harmônico do reservatório com frequência ω_0 (o qual é fornecido pela distribuição de Bose-Einstein), e $\beta_R = 1/k_B T_R$. Dessa forma, resolvendo a Eq. (4.4), se chega então ao estado

$$\begin{aligned} \rho(t) = \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle -|\rho(0)|-\rangle - \frac{n_R+1}{2n_R+1} \right] + \frac{n_R+1}{2n_R+1} \right\} |-\rangle \langle -| \\ + e^{-(\kappa/2)(2n_R+1)t} \left[e^{i\omega_0 t} \langle -|\rho(0)|+\rangle |-\rangle \langle +| + e^{-i\omega_0 t} \langle +|\rho(0)|-\rangle |+\rangle \langle -| \right] \\ + \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle +|\rho(0)|+\rangle - \frac{n_R}{2n_R+1} \right] + \frac{n_R}{2n_R+1} \right\} |+\rangle \langle +|, \end{aligned} \quad (4.6)$$

no qual $\rho(0)$ é o estado inicial do SDN. Sendo assim, ao tomar o limite $t \rightarrow \infty$, o SDN

alcança assintoticamente o estado de Gibbs

$$\rho(t \rightarrow \infty) = \frac{n_R + 1}{2n_R + 1} |-\rangle \langle -| + \frac{n_R}{2n_R + 1} |+\rangle \langle +| = \frac{e^{-\beta_R H}}{Z}, \quad (4.7)$$

com $Z = \text{tr} [e^{-\beta_R H}]$. Essa equação mostra, portanto, a termalização do SDN com o reservatório térmico.

4.1.2 Descrição do ciclo

O ciclo de Otto quântico que descreve o MTOQ abordado nesta seção consiste nas seguintes etapas (veja a Fig. 4.1):

Expansão. Nesta primeira etapa do ciclo, o SDN evolui unitariamente conforme seu hamiltoniano muda de $H_1 = -\frac{1}{2}\hbar\omega_1\sigma_x$ para $H_2 = -\frac{1}{2}\hbar\omega_2\sigma_y$, sendo $\omega_{1(2)}$ a frequência inicial (final) do SDN e $\sigma_{x(y)}$ a matriz de Pauli x (y). As frequências ω_1 e ω_2 são definidas de modo que $\omega_1 < \omega_2$, ou seja, a evolução unitária expande o gap de energia do SDN. Além disso, o estado inicial do SDN é o estado de Gibbs $\rho_{G,1} = e^{-\beta_1 H_1}/Z_1$ com temperatura $T_1 = 1/k_B\beta_1$ ($T_1 > 0$) e função partição $Z_1 = \text{tr} (e^{-\beta_1 H_1})$. Como o processo é unitário, o estado $\rho_{G,1}$ evolui de acordo com o operador unitário $U(\tau) = \mathcal{T}_+ e^{-(i/\hbar) \int_0^\tau H(t) dt}$, no qual \mathcal{T}_+ é o operador ordenamento de tempo, $H(t)$ é o hamiltoniano do SDN no instante t , e τ é o tempo de duração da evolução. Portanto, a expressão $\rho_2(\tau) = U(\tau) \rho_{G,1} U^\dagger(\tau)$ fornece o estado final do SDN.

Aquecimento. Neste estágio, o SDN é acoplado fracamente a um reservatório térmico quente com temperatura $T_2 > T_1$ e evolui até a termalização. Seu hamiltoniano permanece fixo em H_2 durante todo o processo. Assim, o SDN evolui do estado $\rho_2(\tau)$ para o estado de Gibbs $\rho_{G,2} = e^{-\beta_2 H_2}/Z_2$, no qual $\beta_2 = 1/k_B T_2$ e $Z_2 = \text{tr} (e^{-\beta_2 H_2})$.

Compressão. Aqui, o SDN é desacoplado do reservatório térmico quente e evolui unitariamente de acordo com o operador $U^\dagger(\tau)$, o qual corresponde à reversão temporal do estágio de expansão descrito acima. Dessa forma, o hamiltoniano retorna de H_2 para H_1 ao longo do caminho oposto ao tomado de H_1 para H_2 . Consequentemente, o estado do SDN evolui de $\rho_{G,2}$ para $\rho_1(\tau) = U^\dagger(\tau) \rho_{G,2} U(\tau)$.

Resfriamento. Nesta etapa final do ciclo, de maneira semelhança à etapa de aquecimento, o SDN é acoplado fracamente a um reservatório térmico frio com temperatura T_1 e evolui até a termalização. O processo de termalização ocorre com o hamiltoniano fixo em H_1 . Assim, o ciclo termina com o SDN evoluindo do estado $\rho_1(\tau)$ para o estado de Gibbs $\rho_{G,1}$.

O ciclo de Otto quântico descrito acima não necessariamente funciona como um MTOQ. Para que isso ocorra, conforme discutido no Cap. 2, a condição $W_{liq} < 0$ deve ser satisfeita, ou seja, trabalho líquido deve ser extraído do ciclo. Antes de impor essa

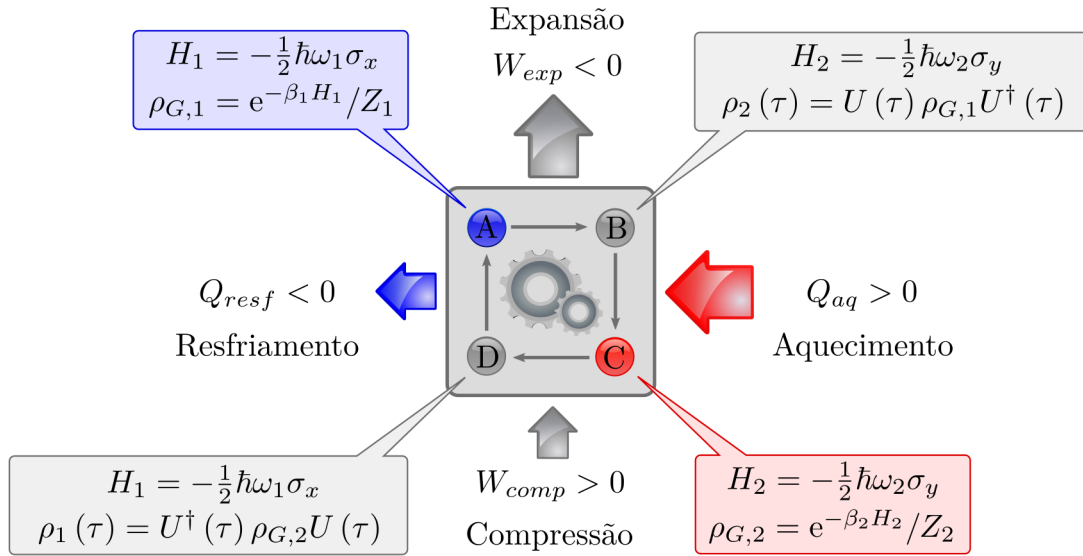


Figura 4.1: Esquema representativo do motor térmico de Otto quântico descrito no texto. O processo $A \rightarrow B$ corresponde à etapa de expansão, o processo $B \rightarrow C$ à etapa de aquecimento, o processo $C \rightarrow D$ à etapa de compressão, e o processo $D \rightarrow A$ à etapa de resfriamento. As caixas de diálogo mostram o hamiltoniano e o estado da substância de trabalho (um sistema de dois níveis) nos pontos A , B , C e D . A descrição dos hamiltonianos e dos estados está na explicação das etapas do ciclo fornecida no texto. A figura também mostra a direção dos fluxos de trabalho e de calor quando o ciclo funciona como uma motor térmico quântico. Na figura, W_{exp} é o trabalho na etapa de expansão, Q_{aq} é o calor na etapa de aquecimento, W_{comp} é o trabalho na etapa de compressão, e Q_{resf} é o calor na etapa de resfriamento. De acordo com o texto principal, não há trabalho nas etapas de aquecimento e resfriamento, e não há calor nas etapas de expansão e compressão.

condição ao ciclo em questão, é necessário primeiro obter o trabalho em cada uma de suas etapas. Dessa forma, a tarefa a seguir é determinar as expressões dessas quantidades.

4.1.3 Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo

Como o ciclo descrito acima é um ciclo de Otto quântico, há apenas trabalho nas etapas de expansão e compressão, W_{exp} e W_{comp} , e apenas calor nas etapas de aquecimento e resfriamento, Q_{aq} e Q_{resf} . Assim, a primeira lei da termodinâmica, consulte a Eq. (2.17), fornece as expressões

$$W_{exp} = \text{tr}[H_2 \rho_2(\tau)] - \text{tr}(H_1 \rho_{G,1}), \quad (4.8)$$

$$W_{comp} = \text{tr}[H_1 \rho_1(\tau)] - \text{tr}(H_2 \rho_{G,2}), \quad (4.9)$$

$$Q_{aq} = \text{tr}(H_2 \rho_{G,2}) - \text{tr}[H_2 \rho_2(\tau)] \quad (4.10)$$

e

$$Q_{resf} = \text{tr}(H_1 \rho_{G,1}) - \text{tr}[H_1 \rho_1(\tau)], \quad (4.11)$$

as quais são simplesmente a variação da energia do SDN nas diferentes etapas do ciclo de Otto quântico. Com isso, usando a relação

$$H_{1(2)} |\pm_{1(2)}\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_{1(2)} |\pm_{1(2)}\rangle, \quad (4.12)$$

em que $|-_{1(2)}\rangle$ e $|+_{1(2)}\rangle$ são os autoestados do hamiltoniano $H_{1(2)}$, essas equações resultam em

$$W_{exp} = -\frac{1}{2} \hbar (\omega_2 - \omega_1) \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) + \xi \hbar \omega_2 \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right), \quad (4.13)$$

$$W_{comp} = \frac{1}{2} \hbar (\omega_2 - \omega_1) \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right) + \xi \hbar \omega_1 \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right), \quad (4.14)$$

$$Q_{aq} = \frac{1}{2} \hbar \omega_2 \left[\operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) - \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right) \right] - \xi \hbar \omega_2 \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) \quad (4.15)$$

e

$$Q_{resf} = -\frac{1}{2} \hbar \omega_1 \left[\operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) - \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right) \right] - \xi \hbar \omega_1 \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right), \quad (4.16)$$

com

$$\xi = |\langle \pm_2 | U(\tau) | \mp_1 \rangle|^2 = |\langle \pm_1 | U^\dagger(\tau) | \mp_2 \rangle|^2, \quad (4.17)$$

o qual é chamado aqui de parâmetro de adiabaticidade.

O parâmetro de adiabaticidade é a probabilidade de transição entre os autoestados $|\mp_1\rangle$ e $|\pm_2\rangle$, como se pode ver, e seu nome faz referência ao teorema adiabático da mecânica quântica. De acordo com o teorema adiabático, se a etapa de expansão (compressão) for realizada no regime quase-estático, o autoestado $|\pm_{1(2)}\rangle$ evolui para o autoestado $|\pm_{2(1)}\rangle$, o que implica $\xi = 0$ (veja a Eq. (4.17)). Por outro lado, se o processo de expansão (compressão) ocorrer instantaneamente, o operador evolução temporal tende ao operador identidade e, portanto, o autoestado $|\pm_{1(2)}\rangle$ se mantém inalterado, o que resulta em $\xi = 1/2$ (o qual é o valor máximo do parâmetro de adiabaticidade). Uma vez que o parâmetro ξ carrega toda informação relacionada à velocidade com que as etapas de expansão e compressão acontecem, ele possui um papel fundamental no desempenho do motor térmico. Portanto, esse parâmetro é essencial para o estudo do MTOQ no regime de tempos finitos.

4.1.4 Condição para que o ciclo opere como um motor térmico

Agora, com as expressões de todos os trabalhos ao longo do ciclo, é possível determinar em quais situações o ciclo de Otto quântico em questão trabalha como um motor térmico. Para isso, repetindo, é necessário impor a condição $W_{liq} < 0$. O trabalho

líquido, o qual é a soma das Eqs. (4.13) e (4.14), é dado pela expressão

$$W_{líq} = -\frac{1}{2}\hbar(\omega_2 - \omega_1) \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right] + \xi\hbar \left[\omega_2 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]. \quad (4.18)$$

Dessa forma, a condição para que o ciclo de Otto quântico opere como um MTOQ é

$$\xi < \frac{(\omega_2 - \omega_1) \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]}{2 \left[\omega_2 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]}. \quad (4.19)$$

Além disso, uma vez que $\omega_2 > \omega_1$ e $\xi \geq 0$ (pois ξ é uma probabilidade), a Eq. (4.19) requer

$$\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) > \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right), \quad (4.20)$$

o que implica

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} > \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.21)$$

Essas expressões são essenciais para a análise da eficiência do MTOQ fornecida na próxima subseção.

Antes de abordar a eficiência do MTOQ, é interessante analisar a direção do fluxo das diferentes formas de energia em cada etapa do ciclo. A direção do trabalho na etapa de compressão é imediata: sendo $\omega_2 > \omega_1$, então a Eq. (4.14) fornece $W_{comp} > 0$. Consequentemente, uma vez que $W_{líq} = W_{exp} + W_{comp} < 0$, $W_{exp} < 0$. Examinando agora a calor na etapa de resfriamento, veja a Eq. (4.16), a relação dada pela Eq. (4.20) implica em $Q_{resf} < 0$. Por fim, a conservação da energia, $W_{líq} + Q_{aq} + Q_{resf} = 0$, leva a $Q_{aq} > 0$. Portanto, o MTOQ realiza trabalho na etapa de expansão, absorve calor do reservatório térmico quente na etapa de aquecimento, consome trabalho na etapa de compressão e perde calor para o reservatório térmico frio na etapa de resfriamento. A Fig. 4.1 mostra graficamente a direção de todos esses fluxos.

4.1.5 Eficiência do motor térmico

A eficiência é uma quantidade essencial para avaliar o desempenho de qualquer motor térmico. Como definido no Cap. 2, a eficiência é dada pela expressão $\eta = -W_{líq}/Q_{abs}$, na qual Q_{abs} é o calor absorvido pelo motor térmico durante o ciclo. Uma vez que $Q_{abs} = Q_{aq}$, conforme discutido acima, as Eqs. (4.15) e (4.18) levam então à eficiência

$$\eta = 1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{1 + 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right), \quad (4.22)$$

na qual

$$\mathcal{F} = \frac{\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right)}{\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right)} \quad (4.23)$$

e

$$\mathcal{G} = \frac{\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right)}{\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right)}. \quad (4.24)$$

O MTOQ discutido aqui compartilha uma característica com os motores térmicos de Otto clássicos: sua eficiência é máxima quando ele opera no regime quase estático. Para demonstrar essa afirmação, é preciso primeiro calcular a eficiência do MTOQ nesse regime. Assim, considerando $\xi = 0$, a Eq. (4.22) fornece a eficiência de Otto

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (4.25)$$

Além disso, como pode ser facilmente mostrado, a Eq. (4.20) implica em

$$\frac{1 + 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \leq 1, \quad (4.26)$$

sendo a igualdade satisfeita somente se $\xi = 0$. Sendo assim, $\eta \leq \eta_{\text{Otto}}$, o que significa que o regime de tempos finitos ($\xi > 0$) reduz a eficiência do MTOQ. Dessa forma, aumentar a velocidade das etapas de expansão e compressão pode contribuir para o aumento da potência do MTOQ, mas compromete sua eficiência. Por fim, a Eq. (4.21) leva a $\eta \leq \eta_{\text{Otto}} < \eta_C$, em que η_C é a eficiência de Carnot ($\eta_C = 1 - T_1/T_2$). Portanto, assim como os motores térmicos clássicos, a eficiência do MTOQ em questão não é capaz de ultrapassar as eficiências de Otto e Carnot.

4.1.6 Resultados numéricos

O propósito aqui é apresentar alguns resultados numéricos referentes à eficiência do MTOQ discutido acima. Para esse fim, a evolução unitária $U(\tau)$ considerada aqui é descrita pelo hamiltoniano

$$H(t) = -\frac{1}{2}\hbar\omega(t) \left[\cos\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right) \sigma_x + \operatorname{sen}\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right) \sigma_y \right], \quad (4.27)$$

no qual $\omega(t) = \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)\omega_1 + \frac{t}{\tau}\omega_2$. Observe que $H(0) = H_1$ e $H(\tau) = H_2$. Tendo como foco a implementação no contexto de RMN, as frequências escolhidas são $\omega_1 = 2.4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7,2\pi$ kHz. Uma vez que o operador $U(\tau)$ está definido, a Eq. (4.17) fornece então o parâmetro de adiabaticidade ξ para um dado tempo τ . A Fig. 4.2 mostra o gráfico de ξ versus τ . Como se pode ver, ξ é máximo quando $\tau \rightarrow 0$ e, apesar da oscilação, decresce conforme τ cresce.

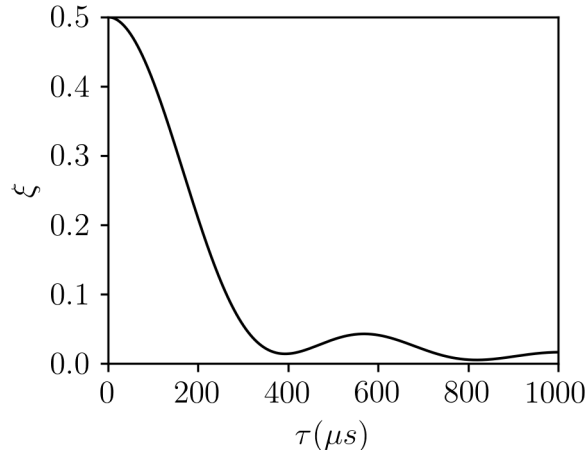


Figura 4.2: Gráfico do parâmetro de adiabaticidade ξ em função do tempo τ , sendo τ dado em microssegundos (μs). Como descrito no texto, o gráfico foi obtido para as frequências $\omega_1 = 2.4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7.2\pi$ kHz.

Com o intuito de obter numericamente a eficiência do MTOQ, resta ainda especificar a temperatura dos reservatórios térmicos frio e quente. Para esse propósito, é conveniente usar a relação

$$\beta_{1(2)} = \frac{1}{\hbar\omega_{1(2)}} \ln \left(\frac{1 - p_{1(2)}^+}{p_{1(2)}^+} \right), \quad (4.28)$$

na qual $p_{1(2)}^+ = \text{tr} \left(| +_{1(2)} \rangle \langle +_{1(2)} | \rho_{G,1(2)} \right)$. Logo, $\beta_{1(2)}$ é determinado pela população $p_{1(2)}^+$. Fixando $p_1^+ = 0.25$, a região vermelha do gráfico mostrado na Fig. 4.2(a) mostra os valores de $p_{1(2)}^+$ e ξ em que $W_{liq} < 0$. Além disso, com $p_2^+ = 0.4$, a Fig. 4.2(b) mostra o gráfico de η em função de τ . Como se pode observar, a eficiência do MTOQ, a linha preta contínua, é sempre menor que a eficiência de Otto, a linha cinza tracejada, e vai a zero para tempos curtos. A oscilação da eficiência η é devida à oscilação de ξ mostrada na Fig. 4.2.

4.2 O motor térmico operando com um dos reservatórios térmicos comprimido

Na presente seção é estudado o desempenho do MTOQ descrito anteriormente ao substituir seu reservatório térmico quente por um reservatório térmico comprimido. Alguns dos resultados mostrados aqui estão na Ref. [80]. Os passos seguidos nesta seção são os mesmos seguidos na seção anterior.

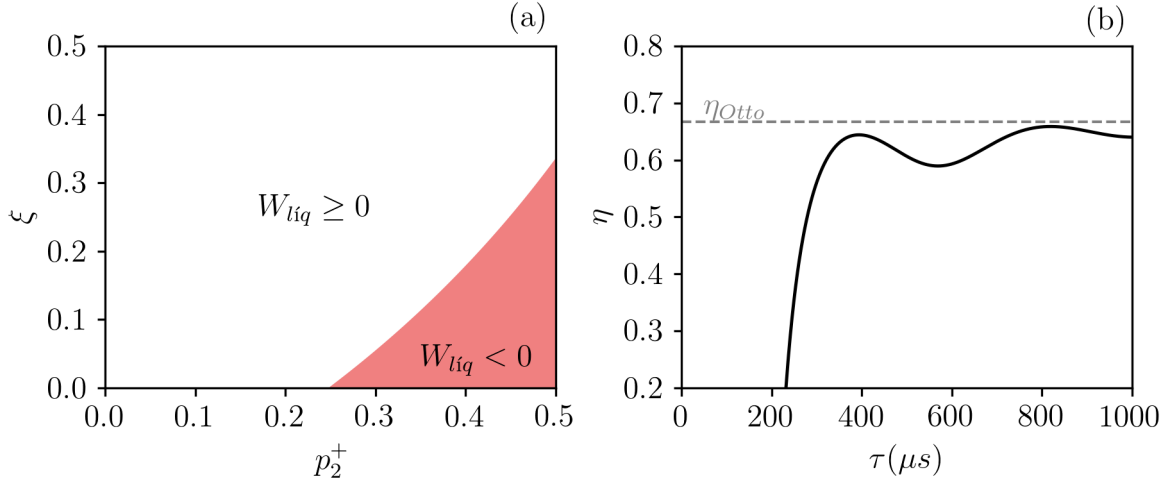


Figura 4.3: Gráficos de (a) ξ versus p_2^+ e (b) η versus τ (em μs). Em ambos os gráficos, $p_1^+ = 0.25$, $\omega_1 = 2.4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7, 2\pi$ kHz. Como se pode ver, a região vermelha em (a) destaca para quais valores de ξ e p_2^+ a condição $W_{liq} < 0$ é satisfeita. Em (b), assumindo $p_2^+ = 0.4$, a linha cinza tracejada corresponde à eficiência de Otto, η_{Otto} , e a linha preta contínua à eficiência do MTOQ, η .

4.2.1 Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico comprimido

A caracterização de um reservatório térmico comprimido requer a definição dos chamados estados comprimidos. Por sua vez, a definição de tais estados requer a apresentação do princípio de incerteza. Portanto, a primeira coisa a se fazer aqui é introduzir esse princípio.

O princípio da incerteza diz respeito a medição simultânea de dois observáveis de um dado sistema quântico [87]. Considerando dois operadores hermitianos A e B , os quais satisfazem a relação de comutação

$$[A, B] = iC, \quad (4.29)$$

o princípio da incerteza estabelece que

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} |\text{tr}(C\rho)|^2, \quad (4.30)$$

sendo

$$(\Delta A)^2 = \text{tr}(A^2\rho) - [\text{tr}(A\rho)]^2 \quad (4.31)$$

e

$$(\Delta B)^2 = \text{tr}(B^2\rho) - [\text{tr}(B\rho)]^2, \quad (4.32)$$

em que ρ é o estado no qual a medição dos observáveis A e B é realizada. As quantidades $(\Delta A)^2$ e $(\Delta B)^2$, conhecidas como desvios médios quadráticos, quantificam a flutuação dos

resultados das medições de A e B em um ensemble de estados ρ . De acordo com o princípio de incerteza, essas flutuações são simultaneamente nulas somente se A e B comutarem, ou seja, se $C = 0$.

Com o enunciado do princípio da incerteza, é possível agora definir estado comprimido. Usando a Eq. (4.30), o estado ρ é dito ser um estado comprimido se

$$(\Delta A)^2 < \frac{1}{2} |\text{tr}(C\rho)| \quad (4.33)$$

ou

$$(\Delta B)^2 < \frac{1}{2} |\text{tr}(C\rho)|, \quad (4.34)$$

veja as Refs. [88, 89]. Portanto, a compressão se dá em uma das flutuações, significando que um dos desvios médios quadráticos é menor que o outro.

O reservatório térmico comprimido é descrito aqui em termos do reservatório térmico discutido na seção anterior. Assim, como o modelo físico do reservatório consiste em um conjunto de osciladores harmônicos quânticos, seu hamiltoniano é dado pela Eq. (4.1). No entanto, seu estado é dado agora por

$$\rho_R = S_R \frac{e^{-\beta_R H_R}}{Z_R} S_R^\dagger, \quad (4.35)$$

em que S_R é o operador de compressão [83]. O operador S_R , por sua vez, tem a forma

$$S_R = \prod_k e^{(\chi_k/2) [e^{-i\theta_k} a_k^2 - e^{i\theta_k} (a_k^\dagger)^2]}, \quad (4.36)$$

com χ_k sendo o k -ésimo parâmetro de compressão. Esse operador é responsável pela compressão dos desvios médios quadráticos dos operadores posição ou dos operadores momento dos osciladores harmônicos quânticos que compõem o reservatório [88, 89].

Finalmente, a equação mestra markoviana que descreve a dinâmica do SDN acoplado fracamente ao reservatório comprimido, veja o Ap. B, tem a forma

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = & \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2} (N+1) [2\sigma_- \rho(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \rho(t)\}] \\ & + \frac{\kappa}{2} N [2\sigma_+ \rho(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \rho(t)\}] \\ & + \kappa M [e^{-i\omega_0 t} \sigma_+ \rho(t) \sigma_+ + e^{i\omega_0 t} \sigma_- \rho(t) \sigma_-], \end{aligned} \quad (4.37)$$

na qual

$$N = (\mu^2 + \nu^2) n_R + \nu^2 \quad (4.38)$$

e

$$M = -\mu\nu (2n_R + 1), \quad (4.39)$$

sendo $\mu = \cosh(\chi)$, $\nu = \sinh(\chi)$ e n_R dado pela Eq. (4.5). Aqui, χ é o parâmetro de squeezing associado ao modo do reservatório que efetivamente se acopla ao SDN; por simplicidade, a fase θ correspondente é considerada zero. Resolvendo a Eq. (4.37), consulte o Ap. B, o estado $\rho(t)$ obtido é

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{N+1}{2N+1} \right] + \frac{N+1}{2N+1} \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} e^{i\omega_0 t} [\cosh(\kappa M t) \langle - | \rho(0) | + \rangle + \sinh(\kappa M t) \langle + | \rho(0) | - \rangle] | - \rangle \langle + | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} e^{-i\omega_0 t} [\cosh(\kappa M t) \langle + | \rho(0) | - \rangle + \sinh(\kappa M t) \langle - | \rho(0) | + \rangle] | + \rangle \langle - | \\ & + \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{N}{2N+1} \right] + \frac{N}{2N+1} \right\} | + \rangle \langle + |. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Conseqüentemente, o estado assintótico do SDN é

$$\rho(t \rightarrow \infty) = \frac{N+1}{2N+1} | - \rangle \langle - | + \frac{N}{2N+1} | + \rangle \langle + |, \quad (4.41)$$

o qual é convenientemente reescrito na forma

$$\rho(t \rightarrow \infty) = S \frac{e^{-\beta_R H}}{Z} S^\dagger, \quad (4.42)$$

com o operador S definido de acordo com a atuação

$$S | \pm \rangle \langle \pm | S^\dagger = \frac{1}{\mu^2 + \nu^2} \left(\mu^2 | \pm \rangle \langle \pm | + \nu^2 | \mp \rangle \langle \mp | \right). \quad (4.43)$$

Como se pode ver, o operador S é o efeito causado pela compressão do reservatório térmico no SDN; se não há compressão, o que significa que $\chi = 0$, então $\rho(t \rightarrow \infty) = e^{-\beta_R H} / Z$.

4.2.2 Descrição do ciclo

O ciclo de Otto quântico de interesse aqui é baseado no ciclo descrito na seção anterior, a única diferença está na etapa de aquecimento. Substituindo o reservatório térmico quente do ciclo discutido anteriormente por um reservatório térmico comprimido, a etapa de aquecimento é então anunciada da seguinte forma:

Aquecimento. Aqui, o SDN se acopla fracamente a um reservatório térmico comprimido e evolui até a equilíbrio. Durante todo o processo, o hamiltoniano do SDN é mantido fixo em H_2 . Então, no final do processo de equilíbrio, o SDN atinge o estado estacionário $\rho_{G,2}^S = S \rho_{G,2} S^\dagger$, no qual o operador S descreve o efeito da compressão do reservatório térmico sobre o SDN.

Além disso, como consequência da mudança de reservatório, o estado $\rho_{G,2}$ da etapa de compressão deve ser substituído por $\rho_{G,2}^S$.

4.2.3 Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo

A mudança de $\rho_{G,2}$ por $\rho_{G,2}^S$ nas Eqs. (4.8)-(4.11) fornece os calores e os trabalhos no ciclo de Otto quântico descrito acima. Então, com a ajuda da Eq. (4.43), essas quantidades são dadas pelas expressões

$$W_{comp} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_2 - \omega_1)\zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) + \hbar\xi\zeta\omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right), \quad (4.44)$$

$$Q_{aq} = \frac{1}{2}\hbar\omega_2 \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right] - \hbar\xi\omega_2 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) \quad (4.45)$$

e

$$Q_{resf} = -\frac{1}{2}\hbar\omega_1 \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right] - \hbar\xi\zeta\omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right), \quad (4.46)$$

nas quais

$$\zeta = \frac{1}{\mu^2 + \nu^2}. \quad (4.47)$$

Uma vez que a mudança de $\rho_{G,2}$ por $\rho_{G,2}^S$ não altera a Eq. (4.8), resultando então na Eq. (4.13), o trabalho W_{exp} não é mostrado novamente aqui.

4.2.4 Condição para que o ciclo opere como um motor térmico

Aqui, ao somar as Eqs. (4.13) e (4.44), o trabalho líquido do ciclo de Otto quântico em questão é dado pela expressão

$$W_{liq} = -\frac{1}{2}\hbar(\omega_2 - \omega_1) \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right] + \xi\hbar \left[\omega_2 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \zeta\omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]. \quad (4.48)$$

Como essa expressão difere daquela mostrada na Eq. (4.18), é necessário impor novamente a condição $W_{liq} < 0$ para determinar quando o ciclo em questão trabalha como um MTOQ. Essa condição, aplicada à Eq. (4.48), resulta em

$$\xi < \frac{(\omega_2 - \omega_1) \left[\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]}{2 \left[\omega_2 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \zeta\omega_1 \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right) \right]}, \quad (4.49)$$

com

$$\operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) > \zeta \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_2\hbar\omega_2\right). \quad (4.50)$$

Assim como na seção anterior, é interessante discutir agora a direção dos fluxos de trabalho e calor quando $W_{liq} < 0$. Na etapa de compressão, a escolha de $\omega_2 > \omega_1$ implica em $W_{comp} > 0$, veja a Eq. (4.44). Como consequência, olhando agora para a etapa

de expansão, $W_{liq} < 0$ resulta em $W_{exp} < 0$. Já na etapa de resfriamento, a Eq. (4.50) fornece $Q_{resf} < 0$, analise a Eq. (4.46). Na etapa de aquecimento, finalmente, a relação $W_{liq} + Q_{aq} + Q_{resf} = 0$ mostra que $W_{aq} > 0$. Portanto, quando $W_{liq} < 0$, o SDN realiza trabalho na etapa de expansão, absorve calor na etapa de aquecimento, consome trabalho na etapa de compressão e perde calor na etapa de resfriamento.

4.2.5 Eficiência do motor térmico

Para o MTOQ em questão, a eficiência é obtida identificando $Q_{abs} = Q_{aq}$, conforme demonstrado acima. Logo, a eficiência é dada pela expressão

$$\eta = 1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{1 + 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right), \quad (4.51)$$

na qual

$$\mathcal{F} = \frac{\zeta \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right)}{\operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) - \zeta \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right)} \quad (4.52)$$

e

$$\mathcal{G} = \frac{\operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right)}{\operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) - \zeta \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_2 \hbar \omega_2 \right)}. \quad (4.53)$$

Assim como na seção anterior, a substituição de $\xi = 0$ na eficiência resulta na eficiência η_{Otto} dada pela Eq. (4.25). Além disso, ao analisar a Eq. (4.51), é possível ver que a Eq. (4.50) implica em $\eta \leq \eta_{Otto}$. Nesse sentido, o MTOQ descrito aqui possui o mesmo comportamento daquele discutido na seção passada. Contudo, é possível agora que

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{1 + 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right) < \frac{\beta_2}{\beta_1}, \quad (4.54)$$

o que implica em $\eta > \eta_C = 1 - \beta_2/\beta_1$ ($\eta_C < \eta \leq \eta_{Otto}$). Como se por ver, η_C é a eficiência de Carnot referente a qualquer motor térmico que opere com reservatórios térmicos frio e quente com temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. Portanto, o reservatório térmico comprimido faz com que o desempenho do MTOQ seja melhor que o desempenho dos MTCs que operam esses reservatórios térmicos.

4.2.6 Resultados numéricos

Os resultados numéricos relacionados ao MTOQ descrito acima são mostrados na Fig. 4.4. Novamente, a evolução considerada é descrita pelo hamiltoniano fornecido na Eq. (4.27), no qual $\omega_1 = 2.4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7.2\pi$ kHz. Em todos os resultados, o reservatório térmico frio possui temperatura tal que $p_1^+ = 0.25$. Além disso, o reservatório térmico quente, antes de ser comprimido ($\chi = 0$), possui população $p_2^+ = 0.1$. Sendo

assim, considerando agora $\chi \neq 0$, a Fig. 4.4(a) mostra os valores de ξ e χ para os quais $W_{liq} < 0$: as região vermelha e azul corresponde a $\eta \leq \eta_C$ e $\eta > \eta_C$, respectivamente. A Fig. 4.4(b) mostra o gráfico de η versus χ para os valores de τ indicados. Nesse gráfico, são mostradas também as eficiências η_{Otto} e η_C , veja as linhas cinzas tracejadas. Observe que, assim como na seção anterior, a eficiência do MTOQ em questão diminui conforme τ diminui. Complementarmente, a Fig. 4.4(c) mostra o gráfico de η em função de τ para $\chi = 1$. Como se pode ver, a eficiência do MTOQ diminui para tempos curtos e tende à eficiência de Otto para tempos longos, apesar da oscilação.

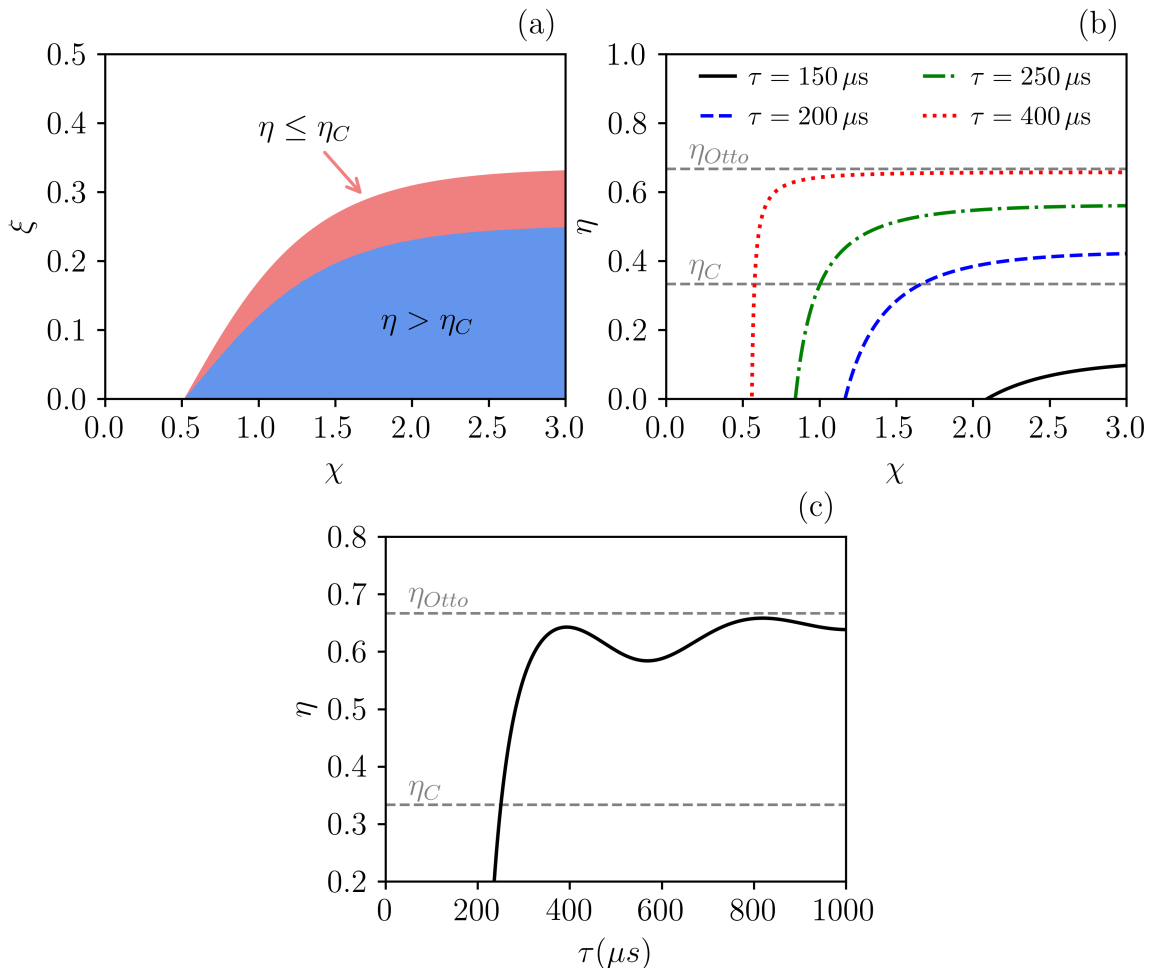


Figura 4.4: Gráficos referentes ao motor térmico de Otto quântico operando com um dos reservatórios térmicos comprimido: em (a) é apresentado o gráfico de ξ versus p_2^+ , sendo as regiões vermelha e azul correspondentes aos pontos em que $\eta \leq \eta_{Otto}$ e $\eta > \eta_{Otto}$, respectivamente; em (b), fixando $p_2^+ = 0.1$ quando $\chi = 0$, é mostrado o gráfico de η versus χ para os valores de τ indicados na legenda; e, por fim, em (c) é mostrado o gráfico de η em função de τ para $p_2^+ = 0.1$ e $\chi = 1$. Nesses gráficos foram considerados $p_1^+ = 0.25$, $\omega_1 = 4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7, 2\pi$ kHz. Além disso, em (a) e (b), η_{Otto} e η_C são mostrados por meio das linhas cinzas tracejadas.

4.3 O motor térmico operando com um dos reservatórios com temperatura negativa

O objetivo desta seção é estudar a eficiência do MTOQ descrito na Seção 4.1 quando seu reservatório térmico quente é substituído por um reservatório com temperatura negativa. Os principais resultados apresentados aqui estão na Ref. [81]. Assim como na seção anterior, os passos seguidos aqui são os mesmos seguidos na Seção 4.1.

4.3.1 Dinâmica de um sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório com temperatura negativa

Um reservatório com temperatura negativa é caracterizado por um estado de Gibbs com $T_R < 0$. Explicitamente, esse estado é dado por

$$\rho_R = \frac{e^{|\beta_R|H_R}}{Z_R} = \sum_k \frac{e^{|\beta_R|\varepsilon_k}}{Z_R} |\varepsilon_k\rangle \langle \varepsilon_k|, \quad (4.55)$$

em que $|\varepsilon_k\rangle$ é o autoestado do hamiltoniano H_R com energia ε_k (sendo $\varepsilon_k \leq \varepsilon_{k+1}$). Como se pode notar, sua população aumenta conforme a energia ε_k aumenta, contrariamente ao que acontece quando $T_R > 0$. Essa inversão de população faz, portanto, com que estados desse tipo sejam mais energéticos que os estados de Gibbs com temperatura positiva.

Nem todos os sistemas físicos são capazes de alcançar estados de Gibbs com temperatura negativa. O oscilador harmônico quântico é um exemplo de sistema que não consegue alcançar tais estados. Para entender o motivo disso, é essencial notar que o oscilador harmônico quântico possui espaço de Hilbert com dimensão infinita, o qual é convenientemente expandido aqui usando a base de energia $\{|\varepsilon_k\rangle\}_{k=0,1,\dots}$. Então, considerando o oscilador inicialmente no estado de menor energia $|\varepsilon_0\rangle$, por exemplo, não importa quanta energia ele receba, sua população nunca se inverte, pois há sempre um estado de maior energia a ser populado. Esse raciocínio pode ser aplicado a qualquer sistema com espaço de Hilbert de dimensão infinita. Portanto, exclusivamente sistemas físicos com espaço de Hilbert de dimensão finita podem alcançar estados de Gibbs com temperatura negativa.

Como consequência da discussão acima, um reservatório com temperatura negativa não pode ser modelado por um conjunto de osciladores harmônicos quânticos, conforme foi feito na seção anterior. O modelo físico considerado aqui para esse tipo de reservatório é um conjunto infinito de SDNs com infinitas frequências Ω_k . Dessa forma, o hamiltoniano do reservatório é dado por

$$H_R = -\frac{1}{2}\hbar \sum_k \Omega_k \sigma_{\alpha,k}, \quad (4.56)$$

no qual $\sigma_{\alpha,k}$ é a matriz de Pauli α (sendo $\alpha = x, y, z$) do k -ésimo SDN.

Uma vez que as Eqs. (4.55) e (4.56) descrevem o reservatório com temperatura negativa, resta agora determinar a dinâmica do SDN fracamente acoplado a ele. Como nas seções anteriores, sua dinâmica pode ser fornecida pela equação mestra markoviana. Considerando um SDN com hamiltoniano dado pela Eq. (4.2), o hamiltoniano que descreve sua interação com o reservatório tem a forma

$$H_{int} = \sum_k g_k (\sigma_- + \sigma_+) (\sigma_{-,k} + \sigma_{+,k}), \quad (4.57)$$

em que $\sigma_{\pm,k} = |\pm_k\rangle \langle \mp_k|$ ($\sigma_{\alpha,k} |\pm_k\rangle = \mp |\pm_k\rangle$). Então, como é mostrado no Ap. B, a equação mestra markoviana é

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2} (1 - n_R) [2\sigma_- \rho(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \rho(t)\}] \\ + \frac{\kappa}{2} n_R [2\sigma_+ \rho(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \rho(t)\}], \end{aligned} \quad (4.58)$$

com

$$n_R = \frac{1}{e^{-|\beta_R|\hbar\omega_0} + 1}. \quad (4.59)$$

Note que a Eq. (4.59) é a distribuição de Fermi-Dirac para $\beta_R < 0$, o que implica $n_R \in (0.5, 1)$. Resolvendo a Eq. (4.58) como no Ap. B, o estado $\rho(t)$ obtido tem a forma

$$\begin{aligned} \rho(t) = \{e^{-\kappa t} [\langle -|\rho(0)|-\rangle + n_R - 1] + 1 - n_R\} |-\rangle \langle -| \\ + e^{-\kappa t/2} [e^{i\omega_0 t} \langle -|\rho(0)|+\rangle |-\rangle \langle +| + e^{-i\omega_0 t} \langle +|\rho(0)|-\rangle |+\rangle \langle -|] \\ + \{e^{-\kappa t} [\langle +|\rho(0)|+\rangle - n_R] + n_R\} |+\rangle \langle +|. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Consequentemente, tomando o limite $t \rightarrow \infty$, o estado assintótico do SDN é

$$\rho(t \rightarrow \infty) = (1 - n_R) |-\rangle \langle -| + n_R |+\rangle \langle +| = \frac{e^{|\beta_R|H}}{Z}, \quad (4.61)$$

o que mostra que ele alcança a mesma temperatura negativa que o reservatório.

4.3.2 Descrição do ciclo

Assim como na seção anterior, o ciclo de Otto quântico de interesse aqui é similar ao introduzido na Seç. 4.1. A diferença está novamente na etapa de aquecimento. Substituindo agora o reservatório térmico quente do ciclo descrito na Seç. 4.1 por um reservatório com temperatura negativa, a etapa de aquecimento considerada aqui possui o seguinte enunciado:

Aquecimento. Nesta etapa, o SDN se acopla fracamente a um reservatório com tempera-

tura $T_2 < 0$ e evolui até a equilibração. Então, mantendo seu hamiltoniano em H_2 , o processo de equilibração leva o SDN do estado $\rho_2(\tau)$ para o estado de Gibbs $\rho_{G,2} = e^{|\beta_2|H_2}/Z_2$, no qual $|\beta_2| = 1/k_B |T_2|$ e $Z_2 = \text{tr}(e^{|\beta_2|H_2})$.

4.3.3 Trabalho e calor nas diferentes etapas do ciclo

Aqui, uma vez que $T_2 < 0$, as expressões dos calores e dos trabalhos são obtidas simplesmente substituindo T_2 por $-|T_2|$ nas Eqs. (4.13)-(4.16). Tal substituição resulta em

$$W_{comp} = -\frac{1}{2}\hbar(\omega_2 - \omega_1) \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) - \xi\hbar\omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right), \quad (4.62)$$

$$Q_{aa} = \frac{1}{2}\hbar\omega_2 \left[\text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right] - \xi\hbar\omega_2 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) \quad (4.63)$$

e

$$Q_{resf} = -\frac{1}{2}\hbar\omega_1 \left[\text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right] + \xi\hbar\omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right). \quad (4.64)$$

Novamente, a Eq. (4.13) se mantém a mesma e, por essa razão, não é reescrita aqui.

4.3.4 Condição para que o ciclo opere como um motor térmico

A soma das Eqs. (4.13) e (4.62) fornece o trabalho líquido do ciclo de Otto quântico descrito nesta seção. Então, ao realizar essa soma, o trabalho líquido é dado por

$$W_{liq} = -\frac{1}{2}\hbar(\omega_2 - \omega_1) \left[\text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right] + \xi\hbar \left[\omega_2 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right]. \quad (4.65)$$

Como o interesse é que o esse ciclo opere como um MTOQ, é necessário impor a condição $W_{liq} < 0$, assim como nas seções anteriores. Ao fazer isso, essa condição resulta em

$$\xi < \frac{(\omega_2 - \omega_1) \left[\text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) + \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right]}{2 \left[\omega_2 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) - \omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right) \right]}, \quad (4.66)$$

para

$$\omega_2 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) > \omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right), \quad (4.67)$$

e

$$\xi \geq 0, \quad (4.68)$$

para

$$\omega_2 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta_1\hbar\omega_1\right) \leq \omega_1 \text{tgh}\left(\frac{1}{2}|\beta_2|\hbar\omega_2\right). \quad (4.69)$$

Observe que, se a Eq. (4.69) é satisfeita, a Eq. (4.68) diz que o ciclo opera como um motor térmico para qualquer valor de ξ .

Seguindo os mesmos passos das seções anteriores, o cálculo da eficiência do MTOQ necessita da análise da direção dos fluxos de calor e trabalho quando $W_{liq} < 0$. Começando com a etapa de compressão, $\omega_2 > \omega_1$ resulta em $W_{comp} < 0$ para qualquer ξ , veja a Eq. (4.62). Na etapa de expansão, ao analisar a Eq. (4.13), é possível ver que há duas possibilidades: $W_{exp} < 0$ para $\xi < \eta_{Otto}/2$, e $W_{exp} \geq 0$ para $\xi \geq \eta_{Otto}/2$. Nas etapas de aquecimento e resfriamento, $Q_{aq} > 0$ e $Q_{resf} < 0$, respectivamente; o contrário implicaria $\xi > 1/2$, veja as Eqs. (4.63) e (4.64), o que não é possível uma vez que o valor máximo de ξ é $1/2$, como já mencionado. Assim, o MTOQ realiza ou consome trabalho na etapa de expansão, absorve calor na etapa de aquecimento, realiza trabalho na etapa de compressão e perde calor na etapa de resfriamento. Observe que o MTOQ pode realizar trabalho tanto na etapa de expansão quando na de compressão, o que não acontece quando $T_2 > 0$.

4.3.5 Eficiência do motor térmico

Com o calor Q_{abs} e o trabalho W_{net} fornecidos pelas Eqs. (4.37) e (4.65), respectivamente, a eficiência do MTOQ é dada então por

$$\eta = 1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right), \quad (4.70)$$

sendo

$$\mathcal{F} = \frac{\text{tgh} \left(\frac{1}{2} |\beta_2| \hbar \omega_2 \right)}{\text{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) + \text{tgh} \left(\frac{1}{2} |\beta_2| \hbar \omega_2 \right)} \quad (4.71)$$

e

$$\mathcal{G} = \frac{\text{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right)}{\text{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) + \text{tgh} \left(\frac{1}{2} |\beta_2| \hbar \omega_2 \right)}. \quad (4.72)$$

Veja que, assim como nas seções anteriores, a substituição de $\xi = 0$ na Eq. (4.70) resulta em η_{Otto} (Eq. (4.25)). Por outro lado, diferente do MTOQ descrito na Seç. 4.1, η pode ser maior que η_{Otto} quando $\xi > 0$. Para mostrar isso, note que $\eta > \eta_{Otto}$ implica

$$\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} < 1, \quad (4.73)$$

ou melhor,

$$\text{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_1 \right) < \text{tgh} \left(\frac{1}{2} |\beta_2| \hbar \omega_2 \right), \quad (4.74)$$

o que as Eqs. (4.67) e (4.69) não proíbem. Além do aumento da eficiência, realizar as etapas de expansão e compressão em tempos finitos pode também contribuir para o aumento da potência do motor. Assim, o MTOQ tratado aqui pode apresentar desempenho melhor

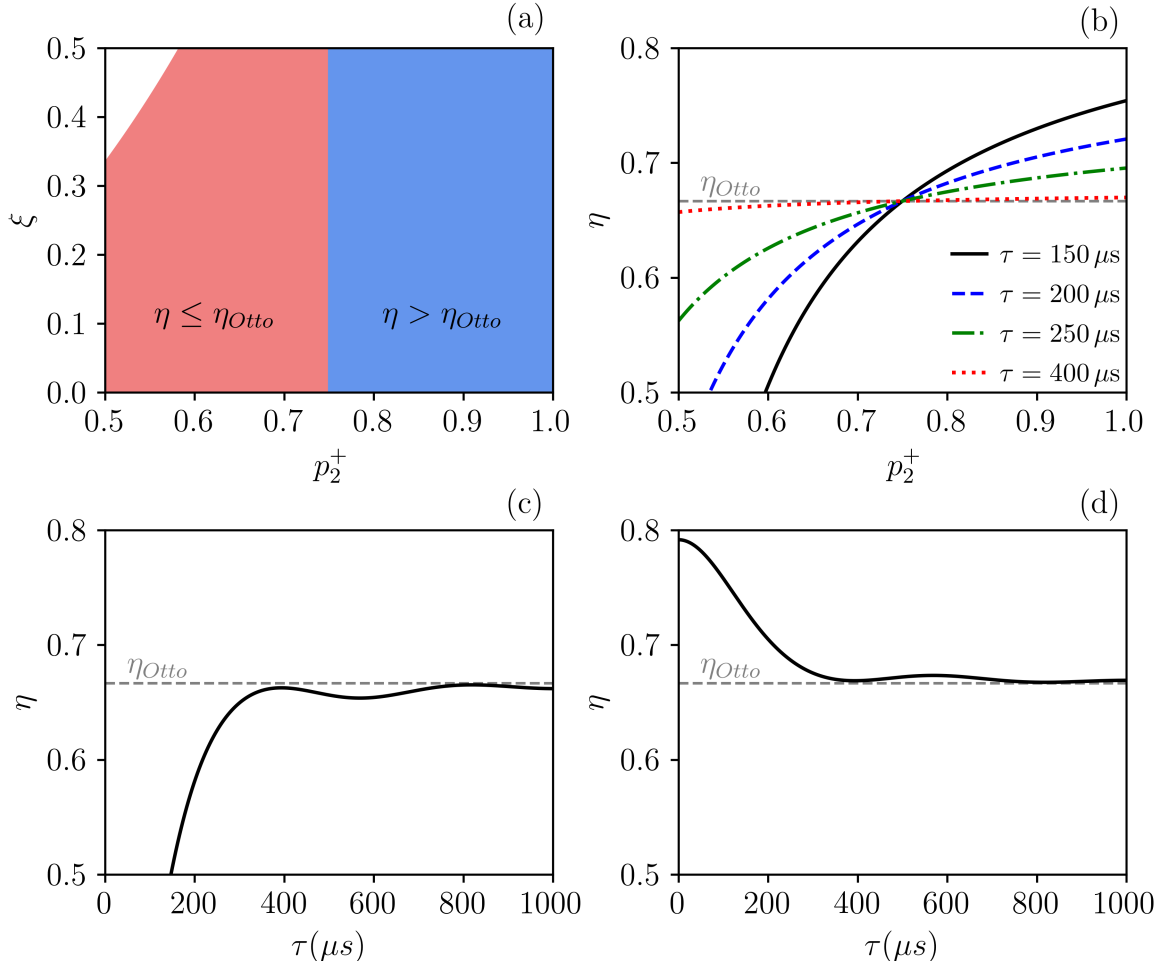


Figura 4.5: Gráficos relativos ao motor térmico de Otto quântico operando com um dos reservatórios com temperatura negativa: em (a) é mostrado o gráfico de ξ versus p_2^+ , no qual as regiões vermelha e azul correspondem a $\eta \leq \eta_{Otto}$ e $\eta > \eta_{Otto}$, respectivamente; em (b) é apresentado o gráfico de η versus p_2^+ para os valores de τ indicados; em (c) está o gráfico de η em função de τ para $p_2^+ = 0.6$; e (d) mostra o gráfico de η versus τ para $p_2^+ = 0.9$. Em todos os gráficos foram utilizados $p_1^+ = 0.25$, $\omega_1 = 4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7, 2\pi$ kHz.

que aquele descrito na Seç. 4.1, que opera somente com reservatórios com temperaturas positivas.

4.3.6 Resultados numéricos

A Fig. 4.5 mostra os resultados numéricos referentes ao MTOQ operando com um dos reservatórios com temperatura negativa. Aqui, assim como nas seções anteriores, o operador evolução temporal é descrito pelo hamiltoniano mostrado na Eq. (4.27). Além disso, é considerado novamente $p_1^+ = 0.25$, $\omega_1 = 2.4\pi$ kHz e $\omega_2 = 7, 2\pi$ kHz. Com isso, a Fig. 4.5(a) mostra os valores de ξ e p_2^+ para os quais $W_{liq} < 0$: a região vermelha corresponde a situação em que $\eta \leq \eta_{Otto}$, enquanto a região azul se refere ao caso em que $\eta > \eta_{Otto}$. A Fig. 4.5(b) mostra o gráfico de η em função de p_1^+ para diferentes valores de τ . Quando $\eta \leq \eta_{Otto}$, o comportamento é semelhante ao que acontece quando os dois

reservatórios possuem temperatura positiva: a eficiência do motor diminui conforme o tempo τ aumenta. Por outro lado, quando $\eta > \eta_{Otto}$, pode-se ver que a eficiência aumenta conforme τ aumenta. Por fim, as Figs. 4.5(c) e 4.5(d) mostram gráficos de η versus τ para $p_2^+ = 0.6$ e $p_2^+ = 0.9$, respectivamente. Em ambos os gráficos, a eficiência do MTOQ se aproxima da eficiência de Otto quando τ cresce.

4.4 Esquema experimental

Como mencionado anteriormente, o MTOQ descrito na Seç. 4.1 foi recentemente implementado experimentalmente no contexto de RMN por Peterson et al., Ref. [56]. O experimento realizado nesse trabalho serviu como prova de conceito para o MTOQ estudado pelos autores. Logo depois, um esquema experimental similar foi usado como prova de conceito para o MTOQ abordado neste capítulo na situação descrita na Seç. 4.3, Ref. [81]. Além disso, conforme é discutido a seguir, o mesmo esquema experimental também pode ser usado como prova de conceito para o caso abordado na Seç. 4.2.

Em ambos os trabalhos citados acima, a amostra considerada foi uma solução de clorofórmio a temperatura ambiente. Como mostrado na Fig. 4.6(a), a molécula de clorofórmio é formada por três cloros, um carbono e um hidrogênio. Como informado no Cap. 3, os núcleos de carbono (^{13}C) e hidrogênio (^1H) possuem número quântico $I = 1/2$, o que faz com que eles se comportem como SDNs. Sendo assim, o núcleo de carbono desempenhou o papel da substância de trabalho do MTOQ, enquanto o núcleo de hidrogênio teve a função de simular o reservatório que fornece calor ao motor.

A Fig. 4.6(b) mostra, de maneira simplificada, o esquema experimental utilizado na Ref. [81]. Nesse caso, a amostra é inicialmente preparada em um estado pseudo-puro e, em seguida, são realizadas operações de modo que os núcleos de carbono e hidrogênios alcancem os estados $\rho_{G,1}$ (com $\beta_1 > 0$) e $\rho_{G,2}$ (com $\beta_2 < 0$), respectivamente. Com isso em mente, a seguir é descrito como as etapas do ciclo em questão são implementadas segundo o esquema apresentado na Fig. 4.6(b):

Expansão. Nessa primeira etapa, a mudança de H_1 para H_2 é feita modulando temporalmente o hamiltoniano mostrado na Eq. (3.22). Como se pode concluir a partir da discussão feita no Cap. 3, os hamiltonianos H_1 e H_2 podem ser reproduzidos em RMN ao ajustar a fase ϕ do hamiltoniano mostrado na Eq. (3.22), com as respectivas frequências obtidas ao regular devidamente a amplitude do campo de radiofrequência B_{rf} (pois $\Omega_{rf} = \gamma_n B_{rf}$).

Aquecimento. Aqui, o núcleo de carbono passa por uma série de processos com a finalidade que ele atinja o estado $\rho_{G,2}$ com $\beta_2 < 0$. Como ilustrado na 4.6(b), essa etapa é formada por pulsos de radiofrequência que promovem rotações em torno dos eixos x (círculos azuis) e y (círculos vermelhos), juntamente com evoluções em que os núcleos de carbono e hidrogênios interagem um com o outro por meio da interação escalar. Como resultado,

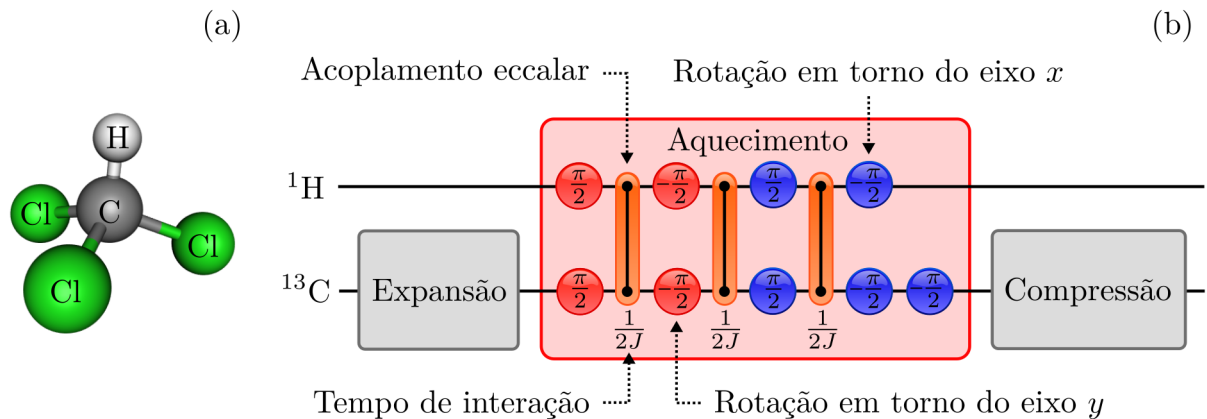


Figura 4.6: A presente figura mostra, em (a), a estrutura molecular do clorofórmio e, em (b), o esquema experimental simplificado (no contexto de ressonância magnética nuclear) capaz de fornecer uma prova de conceito para o motores térmico de Otto quântico discutido no texto principal nas diferentes situações consideradas. Os círculos vermelhos e azuis em (b) correspondem a pulsos de campos magnéticos de radiofrequência capazes de gerar rotações em torno dos eixos x e y , respectivamente. Os ângulos de rotação são especificados dentro dos círculos. As junções em laranja correspondem à interação via acoplamento escalar entre os núcleos de carbono e hidrogênio. O tempo de interação é $1/2J$, sendo J a constante de acoplamento escalar entre os núcleos.

o núcleo de carbono troca de estado com o núcleo de hidrogênio. Então, como o estado inicial do núcleo de hidrogênio é $\rho_{G,2}$, o estado final do núcleo de carbono é o estado desejado.

Compressão. Nessa etapa, assim como a etapa de expansão, a mudança de hamiltoniano é feita modulando temporalmente o hamiltoniano da Eq. (3.22).

Resfriamento. Como a etapa de resfriamento não é necessária para a obtenção da eficiência do MTOQ, não há a necessidade de implementar essa etapa para uma prova de conceito.

Por fim, é importante notar que o esquema mostrado na Fig. 4.6(b) pode ser usado como prova de conceito para todos os ciclos discutidos nas seções anteriores, pois o que os distingue é somente o estado que a substância de trabalho alcança ao final da etapa de aquecimento. Sendo assim, a diferença na implementação experimental desses ciclos está na preparação do estado inicial do núcleo de hidrogênio: se o reservatório da etapa de aquecimento é térmico, o núcleo de hidrogênio deve ser preparado no estado de Gibbs $\rho_{G,2}$ com $\beta_2 > 0$; se o reservatório é um reservatório térmico comprimido, o núcleo de hidrogênio deve ser preparado no de Gibbs comprimido $\rho_{G,2}^S$; e, finalmente, se o reservatório possui temperatura negativa, então o núcleo de hidrogênio deve ser preparado no estado de Gibbs $\rho_{G,2}$ com $\beta_2 < 0$, conforme já descrito nas etapas acima.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese são apresentados dois estudos referentes a um motor térmico de Otto quântico (MTOQ) que possui como substância de trabalho um sistema de dois níveis (SDN). Um MTOQ opera em quatro etapas: duas etapas em que o SDN evolui unitariamente, e duas etapas em que ele evolui acoplado fracamente a um dado reservatório. O reservatório de uma dessas duas etapas é a fonte de calor do MTOQ. Especificamente, no primeiro estudo o MTOQ de interesse tem como fonte de calor um reservatório térmico comprimido, Ref. [80], enquanto no segundo estudo sua fonte de calor é um reservatório com temperatura negativa, Ref. [81]. Em cada estudo, o outro reservatório é um reservatório térmico. Sendo assim, em ambos os estudos o MTOQ opera com um reservatório em equilíbrio, o reservatório térmico, e um reservatório fora do equilíbrio, o reservatório térmico comprimido ou o reservatório com temperatura negativa.

Nas situações descritas acima, a eficiência do MTOQ é avaliada explorando o regime de tempos finitos das etapas unitárias. No primeiro estudo a eficiência do MTOQ abordado pode ser maior que a eficiência de Carnot, mas ela cai conforme o tempo das etapas unitárias decresce. Diferentemente, no segundo estudo a eficiência do MTOQ pode ser maior que a eficiência de Otto, nesse caso ela aumenta conforme o tempo das etapas unitárias decresce. Esse comportamento é bastante interessante porque, além da eficiência aumentar, a diminuição do tempo das etapas unitárias pode contribuir para o aumento da potência do motor térmico. Visando aplicações, um motor térmico deve possuir uma boa potência. Aliar uma boa potência a uma boa eficiência é o objetivo quando se deseja usar um motor térmico em situações práticas.

Uma das críticas a motores térmicos como os abordados nesta tese é que a definição de eficiência usada não leva em conta o trabalho empregado para produzir os reservatórios fora do equilíbrio, e por isso obtém-se resultados tão bons, veja por exemplo a Ref. [90]. Além disso, há autores que argumentam que as definições de calor e trabalho de R. Alicki, Ref. [37], não devem ser usadas quando os reservatórios não estão em equilíbrio, o que os leva a propor novas definições de calor e trabalho, consulte por exemplo as Refs. [21, 28, 32]. Essa questão ainda é tema de discussão na comunidade científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FERMI, E. **Thermodynamics**. [S.l.]: Dover Publications, 1956. ISBN 9780486603612. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- [2] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1985. ISBN 978-0-471-86256-7. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- [3] STRUCHTRUP, H. **Thermodynamics and Energy Conversion**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 9783662437155. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- [4] GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. [S.l.]: Springer-Verlag New York, 1995. ISBN 978-0-387-94299-5. Citado 4 vezes nas páginas 13, 17, 20 e 24.
- [5] FORD, I. **Statistical Physics: An Entropic Approach**. [S.l.]: Wiley, 2013. ISBN 9781118597491. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- [6] BELLAC, M. et al. **Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521821438. Citado na página 13.
- [7] LEBON, G.; JOU, D. **Understanding Non-equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 9783540742524. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 17.
- [8] ATTARD, P. **Non-equilibrium Thermodynamics and Statistical Mechanics: Foundations and Applications**. [S.l.]: OUP Oxford, 2012. ISBN 9780199662760. Citado na página 13.
- [9] DEFFNER, S.; LUTZ, E. Generalized clausius inequality for nonequilibrium quantum processes. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 105, p. 170402, Oct 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.170402>>. Citado na página 13.
- [10] DEFFNER, S.; LUTZ, E. Nonequilibrium entropy production for open quantum systems. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 107, p. 140404, Sep 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.140404>>. Citado na página 13.
- [11] KOSLOFF, R. Quantum thermodynamics: A dynamical viewpoint. **Entropy**, v. 15, n. 6, p. 2100–2128, 2013. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1099-4300/15/6/2100>>. Citado na página 13.

- [12] ANDERS, J.; GIOVANNETTI, V. Thermodynamics of discrete quantum processes. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 15, n. 3, p. 033022, mar 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/3/033022>>. Citado na página 13.
- [13] ESPOSITO, M.; OCHOA, M. A.; GALPERIN, M. Quantum thermodynamics: A nonequilibrium green's function approach. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 114, p. 080602, Feb 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.080602>>. Citado na página 13.
- [14] BINDER, F. et al. Quantum thermodynamics of general quantum processes. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 91, p. 032119, Mar 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.91.032119>>. Citado na página 13.
- [15] BRANDÃO, F. et al. The second laws of quantum thermodynamics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 112, n. 11, p. 3275–3279, 2015. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/112/11/3275>>. Citado na página 13.
- [16] KAMMERLANDER, P.; ANDERS, J. Coherence and measurement in quantum thermodynamics. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 22174, Feb 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep22174>>. Citado na página 13.
- [17] GOOLD, J. et al. The role of quantum information in thermodynamics—a topical review. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, IOP Publishing, v. 49, n. 14, p. 143001, feb 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1751-8113/49/14/143001>>. Citado na página 13.
- [18] ALIPOUR, S. et al. Correlations in quantum thermodynamics: Heat, work, and entropy production. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 35568, Oct 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep35568>>. Citado na página 13.
- [19] VINJANAMPATHY, S.; ANDERS, J. Quantum thermodynamics. **Contemporary Physics**, Taylor & Francis, v. 57, n. 4, p. 545–579, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00107514.2016.1201896>>. Citado na página 13.
- [20] MASANES, L.; OPPENHEIM, J. A general derivation and quantification of the third law of thermodynamics. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 14538, Mar 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms14538>>. Citado na página 13.
- [21] BERA, M. N. et al. Generalized laws of thermodynamics in the presence of correlations. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 2180, Dec 2017. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02370-x>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 57.
- [22] PERARNAU-LLOBET, M. et al. Strong coupling corrections in quantum thermodynamics. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 120, p. 120602, Mar 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.120602>>. Citado na página 13.
- [23] FUNO, K.; QUAN, H. T. Path integral approach to quantum thermodynamics. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 121, p. 040602, Jul 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.040602>>. Citado na página 13.

- [24] DOU, W. et al. Universal approach to quantum thermodynamics in the strong coupling regime. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 98, p. 134306, Oct 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.134306>>. Citado na página 13.
- [25] ANDOLINA, G. M. et al. Extractable work, the role of correlations, and asymptotic freedom in quantum batteries. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 122, p. 047702, Feb 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.047702>>. Citado na página 13.
- [26] SAPIENZA, F.; CERISOLA, F.; RONCAGLIA, A. J. Correlations as a resource in quantum thermodynamics. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2492, Jun 2019. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10572-8>>. Citado na página 13.
- [27] RIVAS, A. Quantum thermodynamics in the refined weak coupling limit. **Entropy**, v. 21, n. 8, 2019. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1099-4300/21/8/725>>. Citado na página 13.
- [28] BERA, M. N. et al. Thermodynamics as a Consequence of Information Conservation. **Quantum**, Verein zur Förderung des Open Access Publizierens in den Quantenwissenschaften, v. 3, p. 121, fev. 2019. ISSN 2521-327X. Disponível em: <<https://doi.org/10.22331/q-2019-02-14-121>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 57.
- [29] LANDI, G. T.; PATERNOSTRO, M. **Irreversible entropy production, from quantum to classical**. 2020. Citado na página 13.
- [30] SGROI, P.; PALMA, G. M.; PATERNOSTRO, M. Reinforcement learning approach to nonequilibrium quantum thermodynamics. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 126, p. 020601, Jan 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.126.020601>>. Citado na página 13.
- [31] GEMMER, J.; MICHEL, M.; MAHLER, G. **Quantum Thermodynamics: Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 9783540705093. Citado na página 13.
- [32] DEFFNER, S.; CAMPBELL, S. **Quantum Thermodynamics: An Introduction to the Thermodynamics of Quantum Information**. [S.l.]: Morgan & Claypool Publishers, 2019. ISBN 9781643276588. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 57.
- [33] BINDER, F. et al. **Thermodynamics in the Quantum Regime: Fundamental Aspects and New Directions**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2019. ISBN 9783319990460. Citado na página 13.
- [34] JENNINGS, D.; RUDOLPH, T. Entanglement and the thermodynamic arrow of time. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 81, p. 061130, Jun 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.061130>>. Citado na página 13.
- [35] MICADEI, K. et al. Reversing the direction of heat flow using quantum correlations. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2456, Jun 2019. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10333-7>>. Citado na página 13.

- [36] MICADEI, K.; LANDI, G. T.; LUTZ, E. Quantum fluctuation theorems beyond two-point measurements. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 124, p. 090602, Mar 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.090602>>. Citado na página 13.
- [37] ALICKI, R. The quantum open system as a model of the heat engine. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 12, n. 5, p. L103–L107, may 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0305-4470%2F12%2F5%2F007>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 22, 23 e 57.
- [38] KOSLOFF, R. A quantum mechanical open system as a model of a heat engine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 4, p. 1625–1631, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.446862>>. Citado na página 13.
- [39] KIEU, T. D. The second law, maxwell’s demon, and work derivable from quantum heat engines. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 93, p. 140403, Sep 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.140403>>. Citado na página 13.
- [40] QUAN, H. T.; ZHANG, P.; SUN, C. P. Quantum heat engine with multilevel quantum systems. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 72, p. 056110, Nov 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.056110>>. Citado na página 13.
- [41] QUAN, H. T. et al. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 76, p. 031105, Sep 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.031105>>. Citado na página 13.
- [42] WANG, H.; LIU, S.; HE, J. Thermal entanglement in two-atom cavity qed and the entangled quantum otto engine. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, p. 041113, Apr 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.041113>>. Citado na página 13.
- [43] QUAN, H. T. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. ii. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 79, p. 041129, Apr 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.041129>>. Citado na página 13.
- [44] WANG, J.; WU, Z.; HE, J. Quantum otto engine of a two-level atom with single-mode fields. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 85, p. 041148, Apr 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.041148>>. Citado na página 13.
- [45] ABAH, O. et al. Single-ion heat engine at maximum power. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 109, p. 203006, Nov 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.203006>>. Citado na página 13.
- [46] GELBWASER-KLIMOVSKY, D.; ALICKI, R.; KURIZKI, G. Minimal universal quantum heat machine. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 87, p. 012140, Jan 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.012140>>. Citado na página 13.

- [47] GARDAS, B.; DEFFNER, S. Thermodynamic universality of quantum carnot engines. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 92, p. 042126, Oct 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.042126>>. Citado na página 13.
- [48] ALICKI, R.; GELBWASER-KLIMOVSKY, D. Non-equilibrium quantum heat machines. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 17, n. 11, p. 115012, nov 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/11/115012>>. Citado na página 13.
- [49] ROSSNAGEL, J. et al. A single-atom heat engine. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 352, n. 6283, p. 325–329, 2016. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/352/6283/325>>. Citado na página 13.
- [50] HARRIS, S. E. Electromagnetically induced transparency and quantum heat engines. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 94, p. 053859, Nov 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.053859>>. Citado na página 13.
- [51] KOSLOFF, R.; REZEK, Y. The quantum harmonic otto cycle. **Entropy**, MDPI AG, v. 19, n. 4, p. 136, Mar 2017. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/e19040136>>. Citado na página 13.
- [52] HUANG, X. L. et al. Performance analysis of quantum diesel heat engines with a two-level atom as working substance. **Quantum Information Processing**, v. 16, n. 7, p. 174, Jun 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11128-017-1624-9>>. Citado na página 13.
- [53] ZHAO, L.-M.; ZHANG, G.-F. Entangled quantum otto heat engines based on two-spin systems with the dzyaloshinski–moriya interaction. **Quantum Information Processing**, v. 16, n. 9, p. 216, Jul 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11128-017-1665-0>>. Citado na página 13.
- [54] HOFER, P. P. et al. Markovian master equations for quantum thermal machines: local versus global approach. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 19, n. 12, p. 123037, dec 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa964f>>. Citado na página 13.
- [55] LINDENFELS, D. von et al. Spin heat engine coupled to a harmonic-oscillator flywheel. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 123, p. 080602, Aug 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.080602>>. Citado na página 13.
- [56] PETERSON, J. P. S. et al. Experimental characterization of a spin quantum heat engine. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 123, p. 240601, Dec 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.240601>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 15, 35 e 54.
- [57] CHERUBIM, C.; BRITO, F.; DEFFNER, S. Non-thermal quantum engine in transmon qubits. **Entropy**, v. 21, n. 6, 2019. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1099-4300/21/6/545>>. Citado na página 13.

- [58] ÇAKMAK, S.; ALTINTAS, F. Quantum carnot cycle with inner friction. **Quantum Information Processing**, v. 19, n. 8, p. 248, Jul 2020. ISSN 1573-1332. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11128-020-02746-x>>. Citado na página 13.
- [59] DENZLER, T.; LUTZ, E. Efficiency fluctuations of a quantum heat engine. **Physical Review Research**, American Physical Society (APS), v. 2, n. 3, Sep 2020. ISSN 2643-1564. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.032062>>. Citado na página 13.
- [60] BARRIOS, G. A. et al. **Light-matter quantum Otto engine in finite time**. 2021. Citado na página 13.
- [61] KOSLOFF, R.; LEVY, A. Quantum heat engines and refrigerators: Continuous devices. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 365–393, 2014. PMID: 24689798. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103724>>. Citado na página 14.
- [62] SCOVIL, H. E. D.; SCHULZ-DUBOIS, E. O. Three-level masers as heat engines. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 2, p. 262–263, Mar 1959. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.2.262>>. Citado na página 14.
- [63] GHOSH, A. et al. Two-level masers as heat-to-work converters. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 115, n. 40, p. 9941–9944, 2018. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/115/40/9941>>. Citado na página 14.
- [64] DORFMAN, K. E.; XU, D.; CAO, J. Efficiency at maximum power of a laser quantum heat engine enhanced by noise-induced coherence. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 97, p. 042120, Apr 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.97.042120>>. Citado na página 14.
- [65] SINGH, V.; JOHAL, R. S. Three-level laser heat engine at optimal performance with ecological function. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 100, p. 012138, Jul 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.100.012138>>. Citado na página 14.
- [66] UZDIN, R.; LEVY, A.; KOSLOFF, R. Equivalence of quantum heat machines, and quantum-thermodynamic signatures. **Phys. Rev. X**, American Physical Society, v. 5, p. 031044, Sep 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.5.031044>>. Citado na página 14.
- [67] KLATZOW, J. et al. Experimental demonstration of quantum effects in the operation of microscopic heat engines. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 122, p. 110601, Mar 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.110601>>. Citado na página 14.
- [68] CAMPO, A. d.; GOOLD, J.; PATERNOSTRO, M. More bang for your buck: Super-adiabatic quantum engines. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 6208, Aug 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep06208>>. Citado na página 14.

- [69] CAMPBELL, S.; DEFFNER, S. Trade-off between speed and cost in shortcuts to adiabaticity. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 118, p. 100601, Mar 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.100601>>. Citado na página 14.
- [70] FUNO, K. et al. Universal work fluctuations during shortcuts to adiabaticity by counterdiabatic driving. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 118, p. 100602, Mar 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.100602>>. Citado na página 14.
- [71] CALZETTA, E. Not-quite-free shortcuts to adiabaticity. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 98, p. 032107, Sep 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.032107>>. Citado na página 14.
- [72] ABAH, O.; LUTZ, E. Performance of shortcut-to-adiabaticity quantum engines. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 98, p. 032121, Sep 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.98.032121>>. Citado na página 14.
- [73] ÇAKMAK, B.; MÜSTECAPLIOĞLU, Ö. E. Spin quantum heat engines with shortcuts to adiabaticity. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 99, p. 032108, Mar 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.99.032108>>. Citado na página 14.
- [74] ABAH, O.; PATERNOSTRO, M. Shortcut-to-adiabaticity otto engine: A twist to finite-time thermodynamics. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 99, p. 022110, Feb 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.99.022110>>. Citado na página 14.
- [75] GUÉRY-ODELIN, D. et al. Shortcuts to adiabaticity: Concepts, methods, and applications. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 91, p. 045001, Oct 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045001>>. Citado na página 14.
- [76] ROSSNAGEL, J. et al. Nanoscale heat engine beyond the carnot limit. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 112, p. 030602, Jan 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.030602>>. Citado na página 14.
- [77] LONG, R.; LIU, W. Performance of quantum otto refrigerators with squeezing. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 91, p. 062137, Jun 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.91.062137>>. Citado na página 14.
- [78] MANZANO, G. et al. Entropy production and thermodynamic power of the squeezed thermal reservoir. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 93, p. 052120, May 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.93.052120>>. Citado na página 14.
- [79] KLAERS, J. et al. Squeezed thermal reservoirs as a resource for a nanomechanical engine beyond the carnot limit. **Phys. Rev. X**, American Physical Society, v. 7, p. 031044, Sep 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.031044>>. Citado na página 14.

- [80] ASSIS, R. J. de et al. Two-level quantum otto heat engine operating with unit efficiency far from the quasi-static regime under a squeezed reservoir. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 54, n. 9, p. 095501, may 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6455/abcfd9>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 42 e 57.
- [81] ASSIS, R. J. de et al. Efficiency of a quantum otto heat engine operating under a reservoir at effective negative temperatures. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 122, p. 240602, Jun 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.240602>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 49, 54 e 57.
- [82] SCHWABL, F. **Quantum Mechanics**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 9783540719335. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 31.
- [83] BREUER, H.-P.; PETRUCCIONE, F. **The Theory of Open Quantum Systems**. [S.l.]: Oxford University Press, 2007. ISBN 9780199213900. Citado 5 vezes nas páginas 23, 44, 67, 78 e 80.
- [84] OLIVEIRA, I. et al. **NMR Quantum Information Processing**. [S.l.]: Elsevier Science, 2011. ISBN 9780080497525. Citado 4 vezes nas páginas 27, 28, 30 e 33.
- [85] ATKINS, P.; PAULA, J. D.; KEELER, J. **Atkins' Physical Chemistry**. [S.l.]: Oxford University Press, 2018. ISBN 9780198769866. Citado na página 27.
- [86] NIELSEN, M.; CHUANG, I. **Quantum Computation and Quantum Information**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000. ISBN 9780521635035. Citado na página 33.
- [87] LOUISELL, W. **Quantum Statistical Properties of Radiation**. [S.l.]: Wiley, 1973. ISBN 9780471547853. Citado na página 43.
- [88] SCULLY, M.; ZUBAIRY, M. **Quantum Optics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997. ISBN 9780521435956. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 78.
- [89] GERRY, C.; KNIGHT, P. **Introductory Quantum Optics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521527354. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 78.
- [90] STRUCHTRUP, H. Efficiencies and work losses for cycles interacting with reservoirs of apparent negative temperatures. **Entropy**, v. 21, n. 8, 2019. ISSN 1099-4300. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1099-4300/21/8/749>>. Citado na página 57.
- [91] CARMICHAEL, H. J. **Statistical Methods in Quantum Optics 1: Master equations and fokker-planck equations**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. ISBN 978-3-662-03875-8. Citado na página 67.
- [92] LIDAR, D. A. **Lecture Notes on the Theory of Open Quantum Systems**. 2020. Citado 4 vezes nas páginas 67, 69, 72 e 80.
- [93] BUTKOV, E. **Mathematical Physics**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1973. (Addison-Wesley world student series). ISBN 9780201007473. Citado na página 76.



EQUAÇÃO MESTRA MARKOVIANA

O objetivo deste apêndice é apresentar a derivação da equação mestra markoviana mostrada na Eq. (2.10) do Cap. 2. O apêndice começa obtendo a chamada equação de Redfield, para então chegar à equação desejada. Para uma abordagem mais extensa sobre o tema em questão, veja as Refs. [83, 91, 92].

A.1 Equação de Redfield

A equação de Redfield diz respeito à dinâmica de um sistema físico de interesse fracamente acoplado a um reservatório. Como o intuito aqui é obter essa equação, a presente seção descreve inicialmente a dinâmica geral do sistema e, em seguida, realiza algumas aproximações para então alcançar a equação pretendida.

A.1.1 Dinâmica geral do sistema

O sistema total, o qual é composto pelo sistema e pelo reservatório, tem sua dinâmica descrita pela equação de von Neumann

$$\frac{d\rho_{tot}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_{tot}, \rho_{tot}(t)], \quad (\text{A.1})$$

em que H_{tot} e $\rho_{tot}(t)$ são o hamiltoniano e o estado (no instante t) do sistema total, respectivamente. O hamiltoniano total tem a forma

$$H_{tot} = H + H_R + H_{int}, \quad (\text{A.2})$$

sendo H o hamiltoniano do sistema, H_R o hamiltoniano do reservatório e H_{int} o hamiltoniano que descreve a interação entre o sistema e o reservatório. Além disso, é considerada aqui a condição inicial

$$\rho_{tot}(0) = \rho(0) \rho_R(0), \quad (\text{A.3})$$

o que significa que o sistema, com estado $\rho(0)$, e o reservatório, com estado $\rho_R(0)$, estão inicialmente descorrelacionados.

Para o que se segue, é conveniente passar a Eq. (A.1) da representação de Schrödinger para a representação de interação. Essa mudança de representação é feita atuando os operadores $U_0(t) = e^{-(i/\hbar)H_0t} = e^{-(i/\hbar)(H+H_R)t}$ e $U_0^\dagger(t)$ à direita e à esquerda da Eq. (A.1), respectivamente, o que resulta na equação diferencial

$$\frac{d\tilde{\rho}_{tot}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{H}_{int}(t), \tilde{\rho}_{tot}(t)], \quad (\text{A.4})$$

na qual $\tilde{H}_{int}(t) = U_0^\dagger(t) H_{int} U_0(t)$ e $\tilde{\rho}_{tot}(t) = U_0^\dagger(t) \rho_{tot}(t) U_0(t)$. Note que o til é usado aqui para diferenciar a representação de interação da representação de Schrödinger. Além disso, é necessário reescrever a Eq. (A.4) na forma

$$\frac{d\tilde{\rho}_{tot}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{H}_{int}(t), \rho_{tot}(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' [\tilde{H}_{int}(t), [\tilde{H}_{int}(t'), \tilde{\rho}_{tot}(t')]], \quad (\text{A.5})$$

a qual é facilmente obtida integrando a Eq. (A.4) e substituindo o resultado no lado direito da própria Eq. (A.4).

Com a dinâmica do sistema total dada pela Eq. (A.5), é possível agora obter a equação que descreve a dinâmica reduzida do sistema traçando os graus de liberdade do reservatório. Assim, realizando o traço parcial no reservatório e assumindo

$$\text{tr}_R \{ [\tilde{H}_{int}(t), \rho_{tot}(0)] \} = 0, \quad (\text{A.6})$$

a Eq. (A.5) fornece

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{tr}_R \{ [\tilde{H}_{int}(t), [\tilde{H}_{int}(t'), \tilde{\rho}_{tot}(t')]] \}, \quad (\text{A.7})$$

em que $\tilde{\rho}(t) = \text{tr}_R [\tilde{\rho}_{tot}(t)]$. A condição que faz com que a Eq. (A.6) seja satisfeita é discutida mais adiante.

A.1.2 Aproximação de Born

A aproximação de Born assume que o sistema interage fracamente com um reservatório grande, desprezando a correlação entre eles e considerando o reservatório estacionário, de modo que

$$\tilde{\rho}_{tot}(t) = \tilde{\rho}(t) \tilde{\rho}_R(t) + \tilde{\rho}_c(t) \approx \tilde{\rho}(t) \rho_R, \quad (\text{A.8})$$

sendo $\tilde{\rho}_c(t)$ o termo de correlação e $\rho_R(t) = \rho_R(0) \equiv \rho_R$. Dessa forma, ao realizar essa aproximação, a Eq. (A.7) é reescrita como

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{tr}_R \left\{ \left[\tilde{H}_{int}(t), \left[\tilde{H}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t') \rho_R \right] \right] \right\}. \quad (\text{A.9})$$

A.1.3 Interação entre o sistema e o reservatório

Antes de prosseguir para a próxima aproximação, é interessante especificar a forma do hamiltoniano de interação H_{int} . A forma geral do hamiltoniano de interação é dada por

$$H_{int} = \hbar \sum_k s_k r_k, \quad (\text{A.10})$$

em que s_k e r_k são operadores hermitianos do sistema e do reservatório, respectivamente. Na representação de interação, o hamiltoniano H_{int} se torna

$$\tilde{H}_{int} = \hbar \sum_k \tilde{s}_k(t) \tilde{r}_k(t), \quad (\text{A.11})$$

sendo $\tilde{s}_k(t) = U_0^\dagger(t) s_k U_0(t)$ e $\tilde{r}_k(t) = U_0^\dagger(t) r_k U_0(t)$. Consequentemente, usando a Eq. (A.11), a Eq. (A.9) assume a forma

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\sum_{k,k'} \int_0^t dt' \{ R_{k,k'}(t,t') [\tilde{s}_k(t), \tilde{s}_{k'}(t') \tilde{\rho}(t')] + h.c. \}, \quad (\text{A.12})$$

na qual

$$R_{k,k'}(t,t') = \text{tr}_R [\tilde{r}_k(t) \tilde{r}_{k'}(t') \rho_R]. \quad (\text{A.13})$$

Como se pode ver, a função $R_{k,k'}(t,t')$ mensura a autocorrelação do reservatório. Adicionalmente, é conveniente realizar a mudança de variável $t' = t - \tau$ na Eq. (A.12), o que fornece

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\sum_{k,k'} \int_0^t d\tau \{ R_{k,k'}(t,t-\tau) [\tilde{s}_k(t), \tilde{s}_{k'}(t-\tau) \tilde{\rho}(t-\tau)] + h.c. \}. \quad (\text{A.14})$$

Após definir a forma de \tilde{H}_{int} , é importante analisar a condição assumida na Eq. (A.12). Para isso, é necessário substituir as Eqs. (A.3) e (A.11) na Eq. (A.6), o que resulta em

$$\sum_k \text{tr}_R \{ [\tilde{s}_k(t) \tilde{r}_k(t), \rho(0) \rho_R] \} = \sum_k \text{tr}_R [\tilde{r}_k(t) \rho_R] [\tilde{s}_k(t), \rho(0)] = 0. \quad (\text{A.15})$$

Dessa forma, de maneira geral, a Eq. (A.6) é satisfeita se os operadores $\tilde{r}_k(t)$ tiverem valor esperado nulo no estado ρ_R , ou seja, se $\text{tr}_R [\tilde{r}_k(t) \rho_R] = 0$ para todo k . Se esse não for o caso, ainda assim é sempre possível deslocar os operadores $\tilde{r}_k(t)$ de modo que a Eq. (A.6) seja satisfeita (consulte a Ref. [92]).

A.1.4 Aproximação de Markov

A aproximação de Markov considera que as funções $R_{k,k'}(t, t - \tau)$ decaem rapidamente numa escala de tempo característica τ_R . Se isso acontece, o integrando da Eq. (A.14) tende a zero quando $\tau \gg \tau_R$, o que faz com que $\tilde{\rho}(t - \tau)$ possa ser substituído por $\tilde{\rho}(t)$ na Eq. (A.14). Então, para $\tau \gg \tau_R$, a Eq. (A.14) se torna

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \sum_{k,k'} \int_0^t d\tau \{ R_{k,k'}(t, t - \tau) [\tilde{s}_k(t), \tilde{s}_{k'}(t - \tau) \tilde{\rho}(t)] + h.c. \}, \quad (\text{A.16})$$

a qual é a equação de Redfield que se pretendia derivar. Além disso, uma vez que o integrando tende a zero, a Eq. (A.16) se mantém aproximadamente inalterada ao considerar $t \rightarrow \infty$. Dessa forma, tomando esse limite, a equação de Redfield é reescrita como

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \sum_{k,k'} \int_0^\infty d\tau \{ R_{k,k'}(t, t - \tau) [\tilde{s}_k(t), \tilde{s}_{k'}(t - \tau) \tilde{\rho}(t)] + h.c. \}. \quad (\text{A.17})$$

A.2 Equação mestra markoviana

A equação mestra markoviana é obtida ao realizar a chamada aproximação de ondas girantes, ou aproximação secular, na Eq. (A.17). Contudo, é necessário escrever a Eq. (A.17) no domínio das frequências antes de considerar essa aproximação.

A.2.1 Domínio das frequências

Considerando que o hamiltoniano H tenha um espectro discreto, os operadores s_k podem ser escritos como

$$s_k = \sum_{\omega} s_k(\omega), \quad (\text{A.18})$$

com

$$s_k(\omega) = \sum_{\varepsilon' - \varepsilon = \hbar\omega} |\varepsilon\rangle \langle \varepsilon| s_k |\varepsilon'\rangle \langle \varepsilon'|, \quad (\text{A.19})$$

em que $|\varepsilon\rangle$ é o autoestado de H com energia ε ($H|\varepsilon\rangle = \varepsilon|\varepsilon\rangle$). Note que o somatório da Eq. (A.19) é feito sobre todos os valores de ε e ε' tais que $\varepsilon' - \varepsilon = \hbar\omega$, sendo ω a frequência entre os níveis. A partir da definição dos operadores $s_k(\omega)$, é possível mostrar as seguintes relações:

$$[H, s_k(\omega)] = -\hbar\omega s_k(\omega), \quad (\text{A.20})$$

$$[H, s_k^\dagger(\omega)] = \hbar\omega s_k^\dagger(\omega), \quad (\text{A.21})$$

$$[H, s_k^\dagger(\omega) s_{k'}(\omega)] = 0, \quad (\text{A.22})$$

e

$$s_k^\dagger(\omega) = s_k(-\omega). \quad (\text{A.23})$$

Devido às Eqs. (A.20) e (A.21), os operadores $s_k(\omega)$ e $s_k^\dagger(\omega)$ são chamados de autooperadores do hamiltoniano H .

Aqui, escrever a Eq. (A.17) no domínio das frequências significa escrever os operadores $\tilde{s}_k(t)$ em termos dos operadores $s_k(\omega)$ e $s_k^\dagger(\omega)$. Para tanto, é necessário passar $s_k(\omega)$ e $s_k^\dagger(\omega)$ para a representação de interação. Com a ajuda da Eq. (A.20) e (A.21), essa mudança de representação resulta em

$$\tilde{s}_k(\omega, t) = e^{iH_R t/\hbar} s_k(\omega) e^{-iH_R t/\hbar} = e^{-i\omega t} s_k(\omega) \quad (\text{A.24})$$

e

$$\tilde{s}_k^\dagger(\omega, t) = e^{iH_R t/\hbar} s_k^\dagger(\omega) e^{-iH_R t/\hbar} = e^{i\omega t} s_k^\dagger(\omega). \quad (\text{A.25})$$

Uma vez que $\tilde{s}_k(t)$ é um operador hermitiano, então

$$\tilde{s}_k(t) = \sum_{\omega} e^{-i\omega t} s_k(\omega) = \sum_{\omega} e^{i\omega t} s_k^\dagger(\omega). \quad (\text{A.26})$$

Finalmente, considerando $\tilde{s}_k(t) = \sum_{\omega} e^{i\omega' t} s_k^\dagger(\omega)$ e $\tilde{s}_{k'}(t - \tau) = \sum_{\omega'} e^{-i\omega'(t-\tau)} s_{k'}(\omega')$, a Eq. (A.17) se torna

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \sum_{\omega, \omega'} \sum_{k, k'} \Gamma_{k, k'}(\omega', t) e^{i(\omega - \omega')t} \left[s_k^\dagger(\omega), s_{k'}(\omega') \tilde{\rho}(t) \right] + h.c., \quad (\text{A.27})$$

em que

$$\Gamma_{k, k'}(\omega', t) = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega'\tau} R_{k, k'}(t, t - \tau). \quad (\text{A.28})$$

A.2.2 Aproximação de ondas girantes

A aproximação de ondas girantes consiste em desprezar os termos da Eq. (A.27) que oscilam rapidamente na escala de tempo do sistema, pois nesse caso seus valores são em média aproximadamente zero. Por simplicidade, é considerado aqui o caso em que $[H_R, \rho_R] = 0$, o que faz com que a Eq. (A.13) possa ser reescrita como

$$R_{k, k'}(t, t') = \text{tr}_R \left[U_0^\dagger(\tau) r_k U_0(\tau) r_{k'} \rho_R \right] = \text{tr}_R \left[\tilde{r}_k(\tau) r_{k'} \rho_R \right] = R_{k, k'}(\tau). \quad (\text{A.29})$$

Com isso, a Eq. (A.27) assume a forma

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \sum_{\omega, \omega'} \sum_{k, k'} \Gamma_{k, k'}(\omega', t) e^{i(\omega - \omega')t} \left[s_k^\dagger(\omega), s_{k'}(\omega') \tilde{\rho}(t) \right] + h.c., \quad (\text{A.30})$$

de modo que a oscilação dos termos depende apenas de exponenciais de $\omega - \omega'$. Dessa forma, desprezando os termos nos quais $\omega \neq \omega'$, tem-se então

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \sum_{\omega} \sum_{k,k'} \Gamma_{k,k'}(\omega) \left[s_k^\dagger(\omega), s_{k'}(\omega) \tilde{\rho}(t) \right] + h.c.. \quad (\text{A.31})$$

Essa equação pode ser reescrita de maneira mais conveniente utilizando

$$\Gamma_{k,k'}(\omega) = \frac{1}{2} \gamma_{k,k'}(\omega) + i\lambda_{k,k'}(\omega), \quad (\text{A.32})$$

em que

$$\gamma_{k,k'}(\omega) = \Gamma_{k,k'}(\omega) + \Gamma_{k',k}^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} R_{k,k'}(\tau) \quad (\text{A.33})$$

e

$$\lambda_{k,k'}(\omega) = \frac{1}{2i} \left[\Gamma_{k,k'}(\omega) - \Gamma_{k',k}^*(\omega) \right]. \quad (\text{A.34})$$

A relação Eq. (A.33) foi obtida com o auxílio da relação $R_{k',k}^*(\tau) = R_{k,k'}(-\tau)$, a qual pode ser facilmente verificada por meio da Eq. (A.13). Além disso, as constantes $\gamma_{k,k'}(\omega)$ são sempre positivas, veja a Ref. [92]. Substituindo as Eqs. (A.33) e (A.34) na Eq. (A.31), notando que $\gamma_{k',k}^*(\omega) = \gamma_{k,k'}(\omega)$, se chega então à equação mestra markoviana

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_{LS}, \tilde{\rho}(t)] + D[\tilde{\rho}(t)], \quad (\text{A.35})$$

na qual

$$H_{LS} = \hbar \sum_{\omega} \sum_{k,k'} \lambda_{k,k'}(\omega) s_k^\dagger(\omega) s_{k'}(\omega) \quad (\text{A.36})$$

e

$$D[\tilde{\rho}(t)] = \sum_{\omega} \sum_{k,k'} \gamma_{k,k'}(\omega) \left[s_{k'}(\omega) \tilde{\rho}(t) s_k^\dagger(\omega) - \frac{1}{2} \left\{ s_k^\dagger(\omega) s_{k'}(\omega), \tilde{\rho}(t) \right\} \right]. \quad (\text{A.37})$$

O hamiltoniano H_{LS} e o termo $D[\rho(t)]$ são conhecidos como hamiltoniano de Lamb shift e dissipador, respectivamente. O termo da Eq. (A.35) que contém H_{LS} frequentemente contribui pouco para a dinâmica do sistema e, por essa razão, é comumente desprezado. Assim, desconsiderando o termo contendo H_{LS} , a Eq. (A.35) se torna

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = D[\tilde{\rho}(t)]. \quad (\text{A.38})$$

Por fim, voltando para a representação de Schrödinger, tem-se então

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + D[\rho(t)], \quad (\text{A.39})$$

que é a Eq. (2.10) do Cap. 2.

EQUAÇÕES MESTRAS MARKOVIANAS DE UM SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

Neste apêndice são apresentados os passos para se obter às equações mestras markovianas de um SDN mostradas nas Eqs. (4.4), (4.37) e (4.58). Além disso, também são descritos os passos para resolvê-las, chegando às Eqs. (4.6), (4.40) e (4.60).

B.1 O sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico

O intuito desta primeira seção é abordar o caso em que um SDN é acoplado a um reservatório térmico. Primeiramente é obtida a equação mestra markoviana, Eq. (4.4), para então encontrar sua solução, Eq. (4.6).

B.1.1 Equação mestra markoviana

Para chegar à equação mestra markoviana do SDN acoplado a um reservatório térmico, é necessário primeiro especificar o hamiltoniano do sistema, o hamiltoniano do reservatório, o hamiltoniano de interação e o estado do reservatório. Dessa forma, conforme definido no Cap. 4, esses hamiltonianos e o estado do reservatório são

$$H = -\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_\alpha, \quad (\text{B.1})$$

$$H_R = \hbar \sum_k \Omega_k a_k^\dagger a_k, \quad (\text{B.2})$$

$$H_{int} = \hbar (\sigma_- + \sigma_+) \sum_k g_k (a_k + a_k^\dagger) \quad (\text{B.3})$$

e

$$\rho_R = \frac{e^{-\beta_R H_R}}{Z_R} = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta_R \hbar \Omega_k n_k}}{Z_k} |n_k\rangle \langle n_k|, \quad (\text{B.4})$$

nos quais ω_0 é a frequência do SDN, Ω_k é a frequência do k -ésimo oscilador harmônico que compõe o reservatório, g_k é a k -ésima constante de acoplamento, σ_α é a matriz de Pauli α ($\alpha = x, y, z$), a_k é o k -ésimo operador aniquilação, a_k^\dagger é o k -ésimo operador criação, $\sigma_- = |- \rangle \langle +|$, $\sigma_+ = |+ \rangle \langle -|$ ($H |\pm\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega |\pm\rangle$), $Z_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta_R \hbar \Omega_k n_k}$ e $|n_k\rangle$ é autoestado de $a_k^\dagger a_k$ ($a_k^\dagger a_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle$).

Uma vez que $[H_R, \rho_R] = 0$, veja as Eqs (B.2) e (B.4), a equação mestra markoviana (na representação de interação) é dada pela Eq. (A.38), se a Eq. (A.6) for satisfeita. Então, para se chegar à forma explícita da Eq. (A.38), é preciso obter as expressões dos operadores $s_k(\omega)$ e dos coeficiente $\gamma_{k,k'}(\omega)$. Primeiramente, comparando a Eq. (B.3) com a Eq. (A.10), pode-se ver que há apenas um operador s e um operador r :

$$s = \sigma_- + \sigma_+ \quad (\text{B.5})$$

e

$$r = \sum_i g_k (a_k + a_k^\dagger). \quad (\text{B.6})$$

Consequentemente, de acordo com a Eq. (A.19), tem-se os operadores

$$s(\omega_0) = |- \rangle \langle -| (\sigma_- + \sigma_+) |+ \rangle \langle +| = \sigma_- \quad (\text{B.7})$$

e

$$s(-\omega_0) = |+ \rangle \langle +| (\sigma_- + \sigma_+) |- \rangle \langle -| = \sigma_+ = \sigma_-^\dagger = s^\dagger(\omega_0). \quad (\text{B.8})$$

É possível verificar facilmente que os operadores σ_- e σ_+ , juntamente com o hamiltoniano H definido pela Eq. (B.1), satisfazem as Eqs. (A.20) e (A.21), respectivamente. Além disso, usando a relação

$$e^{i\Omega_k a_k^\dagger a_k t} a_k e^{-i\Omega_k a_k^\dagger a_k t} = e^{-i\Omega_k t} a_k, \quad (\text{B.9})$$

pode ser ver que a condição dada pela Eq. (A.6) é satisfeita por r e ρ_R definidos aqui, ou seja, $\text{tr}_R [\tilde{r}(t) \rho_R] = 0$. Com isso, ao substituir as Eqs. (B.7) e (B.8) na Eq. (A.38), obtém-se então a equação mestra markoviana

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \gamma(\omega_0) [2\sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t) \sigma_+ \sigma_-] \\ & + \frac{1}{2} \gamma(-\omega_0) [2\sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t) \sigma_- \sigma_+], \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

na qual

$$\gamma(\pm\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{\pm i\omega_0 \tau} R(\tau), \quad (\text{B.11})$$

com

$$R(\tau) = \text{tr}_R \left[e^{(i/\hbar)H_R\tau} r e^{-(i/\hbar)H_R\tau} r \rho_R \right]. \quad (\text{B.12})$$

Agora, com o intuito de obter a forma explícita de $\gamma(\omega_0)$ e $\gamma(-\omega_0)$, é interessante desenvolver antes a função $R(\tau)$. Substituindo as Eqs. (B.2) e (B.6) na Eq. (B.12), tendo em conta a Eq. (B.9), obtém-se

$$R(\tau) = \sum_{k,k'} g_k g_{k'} \text{tr}_R \left[\left(e^{-i\Omega_k\tau} a_k + e^{i\Omega_k\tau} a_k^\dagger \right) \left(a_{k'} + a_{k'}^\dagger \right) \rho_R \right]. \quad (\text{B.13})$$

Uma vez que ρ_R é dado pela Eq. (B.4), tem-se

$$\text{tr}_R (a_k a_{k'} \rho_R) = 0, \quad (\text{B.14})$$

$$\text{tr}_R (a_k^\dagger a_{k'}^\dagger \rho_R) = 0, \quad (\text{B.15})$$

$$\text{tr}_R (a_k^\dagger a_{k'} \rho_R) = \text{tr}_R (a_k^\dagger a_{k'} \rho_R) \delta_{k,k'} \quad (\text{B.16})$$

e

$$\text{tr}_R (a_k a_{k'}^\dagger \rho_R) = \text{tr}_R (a_k a_{k'}^\dagger \rho_R) \delta_{k,k'}, \quad (\text{B.17})$$

o que faz com que a Eq. (B.13) seja reescrita na forma

$$R(\tau) = \sum_k g_k^2 \text{tr}_R \left[\left(e^{-i\Omega_k\tau} a_k a_k^\dagger + e^{i\Omega_k\tau} a_k^\dagger a_k \right) \rho_R \right]. \quad (\text{B.18})$$

Considerando agora um contínuo de frequências, o que implica na mudança $\sum_k \rightarrow \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega)$, com $\varrho(\Omega)$ sendo a densidade de osciladores harmônicos com frequência Ω , a Eq. (B.18) fornece então as expressões

$$\gamma(\omega_0) = \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g(\Omega)^2 \int_{-\infty}^\infty d\tau \left\{ e^{i(\omega_0 - \Omega)\tau} [n_R(\Omega) + 1] + e^{i(\omega_0 + \Omega)\tau} n_R(\Omega) \right\} \quad (\text{B.19})$$

e

$$\gamma(-\omega_0) = \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g(\Omega)^2 \int_{-\infty}^\infty d\tau \left\{ e^{-i(\omega_0 + \Omega)\tau} [n_R(\Omega) + 1] + e^{-i(\omega_0 - \Omega)\tau} n_R(\Omega) \right\}, \quad (\text{B.20})$$

nas quais $n_R(\Omega)$ é o número médio de fótons de um oscilador harmônico do reservatório com frequência Ω ($n_R(\Omega) = \text{tr}_R [a^\dagger(\Omega) a(\Omega) \rho_R]$). Assim, utilizando a igualdade

$$\int_{-\infty}^\infty d\tau e^{i\Delta\tau} = 2\pi\delta(\Delta), \quad (\text{B.21})$$

tem-se então

$$\gamma(\omega_0) = 2\pi\varrho(\omega_0) g(\omega_0)^2 [n_R(\omega_0) + 1] \quad (\text{B.22})$$

e

$$\gamma(-\omega_0) = 2\pi\rho(\omega_0)g(\omega_0)^2 n_R(\omega_0). \quad (\text{B.23})$$

Como resultado, a Eq. (B.10) é reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{1}{2}\kappa(n_R+1) [2\sigma_-\tilde{\rho}(t)\sigma_+ - \sigma_+\sigma_-\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t)\sigma_+\sigma_-] \\ + \frac{1}{2}\kappa n_R [2\sigma_+\tilde{\rho}(t)\sigma_- - \sigma_-\sigma_+\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t)\sigma_-\sigma_+], \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

na qual $\kappa = 2\pi\rho(\omega_0)g(\omega_0)^2$ e $n_R = n_R(\omega_0)$. Por fim, mudando para a representação de Schrödinger, tem-se então

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2}(n_R+1) [2\sigma_-\rho(t)\sigma_+ - \sigma_+\sigma_-\rho(t) - \rho(t)\sigma_+\sigma_-] \\ + \frac{\kappa}{2}n_R [2\sigma_+\rho(t)\sigma_- - \sigma_-\sigma_+\rho(t) - \rho(t)\sigma_-\sigma_+], \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

que é a equação mestra markoviana que se pretendia obter (Eq. (4.4)).

B.1.2 Solução da equação mestra markoviana

A solução da Eq. (B.25) é mais facilmente obtida encontrando primeiro a solução da Eq. (B.24). Seguindo esse caminho, a Eq. (B.24) fornece as seguintes equações diferenciais para os elementos de matriz do estado $\tilde{\rho}(t)$:

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = \kappa(n_R+1)\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle - \kappa n_R\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle, \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2}(2n_R+1)\langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle, \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2}(2n_R+1)\langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle \quad (\text{B.28})$$

e

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\kappa(n_R+1)\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle + \kappa n_R\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle. \quad (\text{B.29})$$

Como se pode ver, a resolução das Eqs. (B.27) e (B.28) é imediata, resultando em

$$\langle \pm|\tilde{\rho}(t)|\mp\rangle = e^{-\kappa(2n_R+1)t/2} \langle \pm|\rho(0)|\mp\rangle, \quad (\text{B.30})$$

com $\rho(0)$ sendo o estado inicial do SDN. No caso das Eqs. (B.26) e (B.29), uma vez que elas são acopladas, a resolução pode ser feita com o auxílio da relação [93]

$$\mathcal{L} \left[\frac{df(t)}{dt} \right] = c\mathcal{L}[f(t)] - f(0), \quad (\text{B.31})$$

na qual \mathcal{L} é a transformada de Laplace, $f(t)$ é uma função de t ($t \geq 0$), e c é um número complexo. Aplicando a transformada de Laplace dos dois lados das Eqs. (B.26) e (B.29), tem-se

$$\mathcal{L} \left[\frac{d \langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle}{dt} \right] = \kappa (n_R + 1) \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] - \kappa n_R \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] \quad (\text{B.32})$$

e

$$\mathcal{L} \left[\frac{d \langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle}{dt} \right] = -\kappa (n_R + 1) \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] + \kappa n_R \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle]. \quad (\text{B.33})$$

Usando então a Eq. (B.31), essas equações são reescritas como

$$(c + \kappa n_R) \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] - \kappa (n_R + 1) \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] = \langle - | \rho(0) | - \rangle \quad (\text{B.34})$$

e

$$-\kappa n_R \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] + [c + \kappa (n_R + 1)] \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] = \langle + | \rho(0) | + \rangle, \quad (\text{B.35})$$

as quais, após algumas operações matemáticas, fornecem

$$\mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] = \frac{[c + \kappa (n_R + 1)] \langle - | \rho(0) | - \rangle + \kappa (n_R + 1) \langle + | \rho(0) | + \rangle}{c [c + \kappa (n_R + 1) + \kappa n_R]}. \quad (\text{B.36})$$

Assim, ao realizar a transformada de Laplace inversa, obtém-se

$$\langle - | \tilde{\rho}(t) | - \rangle = e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{n_R + 1}{2n_R + 1} \right] + \frac{n_R + 1}{2n_R + 1}. \quad (\text{B.37})$$

Conseqüentemente, tendo em conta que $\langle - | \rho(t) | - \rangle + \langle + | \rho(t) | + \rangle = 1$, tem-se

$$\langle + | \tilde{\rho}(t) | + \rangle = e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{n_R}{2n_R + 1} \right] + \frac{n_R}{2n_R + 1}. \quad (\text{B.38})$$

Com isso, a solução da Eq. (B.24) é então

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = & \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{n_R + 1}{2n_R + 1} \right] + \frac{n_R + 1}{2n_R + 1} \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-(\kappa/2)(2n_R+1)t} [\langle - | \rho(0) | + \rangle | - \rangle \langle + | + \langle + | \rho(0) | - \rangle | + \rangle \langle - |] \\ & + \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{n_R}{2n_R + 1} \right] + \frac{n_R}{2n_R + 1} \right\} | + \rangle \langle + |. \quad (\text{B.39}) \end{aligned}$$

Finalmente, mudando para a representação de Schrödinger, tem-se o estado

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{n_R+1}{2n_R+1} \right] + \frac{n_R+1}{2n_R+1} \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-(\kappa/2)(2n_R+1)t} \left[e^{i\omega_0 t} \langle - | \rho(0) | + \rangle | - \rangle \langle + | + e^{-i\omega_0 t} \langle + | \rho(0) | - \rangle | + \rangle \langle - | \right] \\ & + \left\{ e^{-\kappa(2n_R+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{n_R}{2n_R+1} \right] + \frac{n_R}{2n_R+1} \right\} | + \rangle \langle + |, \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

o qual é a solução da Eq. (B.25) (Eq. (4.6)).

B.2 O sistema de dois níveis acoplado fracamente a um reservatório térmico comprimido

Na presente seção é tratado o caso em que o SDN é acoplado fracamente a um reservatório térmico comprimido. Assim como na seção anterior, primeiro é obtida a equação mestra markoviana do SDN, Eq. (4.37), para em seguida chegar à sua solução, Eq. (4.40).

B.2.1 Equação mestra markoviana

Assim como na seção anterior, os hamiltonianos envolvidos aqui são dados pelas Eqs. (B.1)-(B.3). Por outro lado, conforme discutido no Cap. 4, o reservatório térmico comprimido é descrito pelo estado

$$\rho_R = S_R \frac{e^{-\beta_R H_R}}{Z_R} S_R^\dagger, \quad (\text{B.41})$$

sendo o operador de compressão

$$S_R = \prod_k e^{(\chi_k/2) \left[e^{-i\theta_k} a_k^2 - e^{i\theta_k} (a_k^\dagger)^2 \right]}, \quad (\text{B.42})$$

no qual χ_k e θ_k são, respectivamente, o parâmetro de compressão e a fase referentes ao k -ésimo oscilador harmônico do reservatório [83].

A primeira coisa a se observar aqui é que, de acordo com as Eqs. (B.1) e (B.2), $[H_R, \rho_R] \neq 0$. Dessa forma, para obter a equação mestra markoviana desejada, deve-se partir da Eqs. (A.27). Contudo, é necessário primeiro verificar se a Eq. (A.6) ($\text{tr}_R [\tilde{r}(t) \rho_R] = 0$) é satisfeita por ρ_R definido acima, o que pode ser feito facilmente ao utilizar a relação [83, 88, 89]

$$S_R^\dagger a_k S_R = \mu_k a_k - \nu_k a_k^\dagger, \quad (\text{B.43})$$

na qual $\mu_k = \cosh(\chi_k)$ e $\nu_k = e^{i\theta_k} \sinh(\chi_k)$. Com isso, levando em conta as Eqs. (B.7) e (B.8), a Eq. (A.27) se torna aqui

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = & \Gamma(\omega_0, t) [\sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}(t)] \\ & + \Gamma(\omega_0, t) e^{-2i\omega_0 t} \sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_- + \Gamma(-\omega_0, t) e^{2i\omega_0 t} \sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_+ \\ & + \Gamma(-\omega_0, t) [\sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \tilde{\rho}(t)] + h.c., \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

na qual

$$\Gamma(\pm\omega_0, t) = \int_0^\infty d\tau e^{\pm i\omega_0 \tau} R(t, t - \tau), \quad (\text{B.45})$$

com

$$R(t, t - \tau) = \text{tr}_R \left[e^{(i/\hbar)H_R t} r e^{-(i/\hbar)H_R t} e^{(i/\hbar)H_R(t-\tau)} r e^{-(i/\hbar)H_R(t-\tau)} \rho_R \right]. \quad (\text{B.46})$$

Assim, resta agora obter a expressão de $\Gamma(\pm\omega_0, t)$, para então realizar a aproximação de ondas girantes. Substituindo as Eqs. (B.2) e (B.6) na Eq. (B.46), levando em conta a relação mostrada na Eq. (B.9), tem-se

$$\begin{aligned} R(t, t - \tau) = & \sum_{k, k'} g_k g_{k'} \text{tr}_R \left\{ \left[e^{-i(\Omega_k + \Omega_{k'})t} e^{i\Omega_{k'}\tau} a_k a_{k'} + e^{-i(\Omega_k - \Omega_{k'})t} e^{-i\Omega_{k'}\tau} a_k a_{k'}^\dagger \right. \right. \\ & \left. \left. + e^{i(\Omega_k - \Omega_{k'})t} e^{i\Omega_{k'}\tau} a_k^\dagger a_{k'} + e^{i(\Omega_k + \Omega_{k'})t} e^{-i\Omega_{k'}\tau} a_k^\dagger a_{k'}^\dagger \right] \rho_R \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

Substituindo agora a Eq. (B.41) na Eq. (B.47), considerando os resultados fornecidos pelas Eqs. (B.14)-(B.17) e (B.43), obtém-se

$$\begin{aligned} R(t, t - \tau) = & \sum_k g_k^2 \text{tr}_R \left\{ \left\{ -e^{-2i\Omega_k t} e^{i\Omega_k \tau} \mu_k \nu_k (2a_k^\dagger a_k + 1) \right. \right. \\ & + e^{-i\Omega_k \tau} \left[(\mu_k^2 + |\nu_k|^2) a_k^\dagger a_k + \mu_k^2 \right] + e^{i\Omega_k \tau} \left[(\mu_k^2 + |\nu_k|^2) a_k^\dagger a_k + |\nu_k|^2 \right] \\ & \left. \left. - e^{2i\Omega_k t} e^{-i\Omega_k \tau} \mu_k \nu_k^* (2a_k^\dagger a_k + 1) \right\} \frac{e^{-\beta_R H_R}}{Z_R} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

Então, tomando um contínuo de frequências, se chega aos coeficientes

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega_0, t) = & \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g^2(\Omega) \left\{ e^{-2i\Omega t} M(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_0 + \Omega)\tau} \right. \\ & + [N(\Omega) + 1] \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_0 - \Omega)\tau} + N(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_0 + \Omega)\tau} \\ & \left. + e^{2i\Omega t} M^*(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_0 - \Omega)\tau} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

e

$$\Gamma(-\omega_0, t) = \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g^2(\Omega) \left\{ e^{-2i\Omega t} M(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega_0 - \Omega)\tau} \right. \\ \left. + [N(\Omega) + 1] \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega_0 + \Omega)\tau} + N(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega_0 - \Omega)\tau} \right. \\ \left. + e^{2i\Omega t} M^*(\Omega) \int_0^\infty d\tau e^{-i(\omega_0 + \Omega)\tau} \right\}, \quad (\text{B.50})$$

nos quais

$$N(\Omega) = [\mu^2(\Omega) + |\nu(\Omega)|^2] n_R(\Omega) + |\nu(\Omega)|^2 \quad (\text{B.51})$$

e

$$M(\Omega) = -\mu(\Omega) \nu(\Omega) [2n_R(\Omega) + 1], \quad (\text{B.52})$$

com $n_R(\Omega) = \text{tr}_R [a^\dagger(\Omega) a(\Omega) e^{-\beta_R H_R} / Z_R]$. Observe que $n_R(\Omega)$ é o número de fótons de um oscilador harmônico do reservatório com frequência Ω quando não há compressão, isto é, quando $\chi(\Omega) = 0$. Para realizar as integrais temporais presentes nas Eqs. (B.49) e (B.50), é usada aqui a identidade

$$\int_0^\infty d\tau e^{i\Delta\tau} = \pi\delta(\Delta) + i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\Delta}\right), \quad (\text{B.53})$$

na qual $\mathcal{P}\left(\frac{1}{\Delta}\right)$ é o valor principal de Cauchy. Desprezando os valores principais de Cauchy, pois são eles que levam ao hamiltoniano de Lamb Shift, veja as Refs. [83,92], as Eqs. (B.49) e (B.50) se tornam então

$$\Gamma(\omega_0, t) = \pi\varrho(\omega_0) g^2(\omega_0) [N(\omega_0) + 1 + e^{2i\omega_0 t} M^*(\omega_0)] \quad (\text{B.54})$$

e

$$\Gamma(-\omega_0, t) = \pi\varrho(\omega_0) g^2(\omega_0) [N(\omega_0) + e^{-2i\omega_0 t} M(\omega_0)]. \quad (\text{B.55})$$

Agora, substituindo essas equações na Eq. (B.44), tem-se

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{\kappa}{2} (N + 1 + e^{2i\omega_0 t} M^*) [\sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}(t)] \\ \frac{\kappa}{2} (N + 1 + e^{2i\omega_0 t} M^*) e^{-2i\omega_0 t} \sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_- + \frac{\kappa}{2} (N + e^{-2i\omega_0 t} M) e^{2i\omega_0 t} \sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_+ \\ + \frac{\kappa}{2} (N + e^{-2i\omega_0 t} M) [\sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \tilde{\rho}(t)] + h.c., \quad (\text{B.56})$$

em que $N = N(\omega_0)$ e $M = M(\omega_0)$. Consequentemente, eliminando os termos oscilantes

e considerando $\theta = 0$, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = & \frac{\kappa}{2} (N+1) [2\sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \tilde{\rho}(t)\}] \\ & + \frac{\kappa}{2} N [2\sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \tilde{\rho}(t)\}] \\ & + \kappa M \sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_+ + \kappa M \sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_-. \end{aligned} \quad (\text{B.57})$$

Por fim, mudando para a representação de Schrödinger, chega-se a equação pretendida

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = & \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2} (N+1) [2\sigma_- \rho(t) \sigma_+ - \{\sigma_+ \sigma_-, \rho(t)\}] \\ & + \frac{\kappa}{2} N [2\sigma_+ \rho(t) \sigma_- - \{\sigma_- \sigma_+, \rho(t)\}] \\ & + \kappa e^{-i\omega_0 t} M \sigma_+ \rho(t) \sigma_+ + \kappa e^{i\omega_0 t} M \sigma_- \rho(t) \sigma_-, \end{aligned} \quad (\text{B.58})$$

a qual é a Eq. (4.37).

B.2.2 Solução da equação mestra markoviana

A solução da Eq. (B.58) é obtida aqui seguindo os mesmos passos da seção anterior. Primeiramente, visando encontrara a solução da equação mestra markoviana na representação de interação, a Eq. (B.57) fornece o seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = \kappa (N+1) \langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle - \kappa N \langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle, \quad (\text{B.59})$$

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2} (2N+1) \langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle + \kappa M \langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle, \quad (\text{B.60})$$

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2} (2N+1) \langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle + \kappa M \langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle \quad (\text{B.61})$$

e

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\kappa (N+1) \langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle + \kappa N \langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle. \quad (\text{B.62})$$

Note que equações similares às Eqs. (B.59) e (B.62) foram resolvidas na primeira seção, veja as Eqs. (B.26) e (B.29). Dessa forma, substituindo n_R por N nas Eqs. (B.37) e (B.38), tem-se

$$\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle = e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle -|\rho(0)|-\rangle - \frac{N+1}{2N+1} \right] + \frac{N+1}{2N+1} \quad (\text{B.63})$$

e

$$\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle = e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle +|\rho(0)|+\rangle - \frac{N}{2N+1} \right] + \frac{N}{2N+1}. \quad (\text{B.64})$$

Agora, como na seção passada, as Eqs. (B.60) e (B.61) podem ser resolvidas com o auxílio da Eq. (B.31). Assim, a aplicação da transformada de Laplace nas Eqs. (B.60) e (B.61)

resulta nas expressões

$$\left[c + \frac{\kappa}{2} (2N + 1) \right] \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] - \kappa M \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] = \langle + | \rho(0) | - \rangle \quad (\text{B.65})$$

e

$$- \kappa M \mathcal{L} [\langle + | \tilde{\rho}(t) | - \rangle] + \left[c + \frac{\kappa}{2} (2N + 1) \right] \mathcal{L} [\langle - | \tilde{\rho}(t) | + \rangle] = \langle - | \rho(0) | + \rangle, \quad (\text{B.66})$$

as quais, ao se aplicar a transformada inversa, fornecem

$$\langle \pm | \tilde{\rho}(t) | \mp \rangle = e^{-\gamma(2N+1)t/2} [\cosh(\kappa Mt) \langle \pm | \rho(0) | \mp \rangle + \sinh(\kappa Mt) \langle \mp | \rho(0) | \pm \rangle]. \quad (\text{B.67})$$

Com isso, tem-se então

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = & \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{N+1}{2N+1} \right] + \frac{N+1}{2N+1} \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} [\cosh(\gamma Mt) \langle - | \rho(0) | + \rangle + \sinh(\gamma Mt) \langle + | \rho(0) | - \rangle] | - \rangle \langle + | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} [\cosh(\gamma Mt) \langle + | \rho(0) | - \rangle + \sinh(\gamma Mt) \langle - | \rho(0) | + \rangle] | + \rangle \langle - | \\ & + \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{N}{2N+1} \right] + \frac{N}{2N+1} \right\} | + \rangle \langle + |. \quad (\text{B.68}) \end{aligned}$$

Para terminar, a mudança para a representação de Schrödinger fornece o estado

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle - | \rho(0) | - \rangle - \frac{N+1}{2N+1} \right] + \frac{N+1}{2N+1} \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} e^{i\omega_0 t} [\cosh(\kappa Mt) \langle - | \rho(0) | + \rangle + \sinh(\kappa Mt) \langle + | \rho(0) | - \rangle] | - \rangle \langle + | \\ & + e^{-\kappa(2N+1)t/2} e^{-i\omega_0 t} [\cosh(\kappa Mt) \langle + | \rho(0) | - \rangle + \sinh(\kappa Mt) \langle - | \rho(0) | + \rangle] | + \rangle \langle - | \\ & + \left\{ e^{-\kappa(2N+1)t} \left[\langle + | \rho(0) | + \rangle - \frac{N}{2N+1} \right] + \frac{N}{2N+1} \right\} | + \rangle \langle + |, \quad (\text{B.69}) \end{aligned}$$

o qual é o estado mostrado na Eq. (4.40).

B.3 O sistema de dois níveis acoplado a um reservatório com temperatura negativa

Nesta última seção é obtida inicialmente a equação mestra markoviana de um SDN acoplado a um reservatório com temperatura negativa, Eq. (4.58), e em seguida são mostrados os passos para se chegar à sua solução, Eq. (4.60).

B.3.1 Equação mestra markoviana

Os passos seguidos aqui são os mesmos da primeira seção. Assim, a primeira coisa a ser feita é especificar os hamiltonianos envolvidos e o estado do reservatório. O hamiltoniano que descreve o SDN de interesse é o mesmo definido da seção inicial, Eq. (B.1). Contudo, como discutido no Cap. 4, os hamiltonianos do reservatório e de interação são agora

$$H_R = -\frac{1}{2}\hbar \sum_k \Omega_k \sigma_{\alpha,k} \quad (\text{B.70})$$

e

$$H_{int} = \hbar (\sigma_- + \sigma_+) \sum_k g_k (\sigma_{-,k} + \sigma_{+,k}). \quad (\text{B.71})$$

Como o interesse aqui está em um reservatório com temperatura negativa, o estado ρ_R é dado por

$$\rho_R = \frac{e^{|\beta_R|H_R}}{Z_R} = \prod_k \left(\frac{e^{-|\beta_R|\hbar\Omega_k/2}}{Z_k} |-k\rangle \langle -k| + \frac{e^{|\beta_R|\hbar\Omega_k/2}}{Z_k} |+k\rangle \langle +k| \right), \quad (\text{B.72})$$

em que $Z_k = e^{-|\beta_R|\hbar\Omega_k/2} + e^{|\beta_R|\hbar\Omega_k/2}$.

Aqui, como pode ser visto ao comparar a Eq. (B.71) com a Eq. (A.10), s é dado novamente pela Eq. (B.5) e r assume a forma

$$r = \sum_k g_k (\sigma_{-,k} + \sigma_{+,k}). \quad (\text{B.73})$$

Com isso, ao considerar a relação

$$e^{-i\Omega_k\sigma_z,k t/2} \sigma_{\pm,k} e^{i\Omega_k\sigma_z,k t/2} = e^{\pm i\Omega_k t} \sigma_{\pm,k}, \quad (\text{B.74})$$

pode-se verificar facilmente que $\text{tr}_R[\tilde{r}(t)\rho_R] = 0$, de modo que a Eq. (A.6) também é satisfeita aqui. Conseqüentemente, notando que $[H_R, \rho_R] = 0$, a equação mestra markoviana (na representação de interação) é dada mais uma vez pela Eq. (B.11), agora com os coeficientes $\gamma(\omega_0)$ e $\gamma(-\omega_0)$ definidos por

$$R(\tau) = \sum_{k,k'} g_k g_{k'} \text{tr}_R \left[e^{(i/\hbar)H_R\tau} (\sigma_{-,k} + \sigma_{+,k}) e^{-(i/\hbar)H_R\tau} (\sigma_{-,k'} + \sigma_{+,k'}) \rho_R \right]. \quad (\text{B.75})$$

Substituindo então a Eq. (B.70) na Eq. (B.75), levando em conta a Eq. (B.74), obtém-se

$$R(\tau) = \sum_{k,k'} g_k g_{k'} \text{tr}_R \left[\left(e^{-i\Omega_k\tau} \sigma_{-,k} + e^{i\Omega_k\tau} \sigma_{+,k} \right) (\sigma_{-,k'} + \sigma_{+,k'}) \rho_R \right]. \quad (\text{B.76})$$

Como ρ_R é dado pela Eq. (B.72), tem-se as relações

$$\text{tr}_R (\sigma_{\pm,k} \sigma_{\pm,k'} \rho_R) = 0 \quad (\text{B.77})$$

e

$$\text{tr}_R (\sigma_{\pm,k} \sigma_{\mp,k'} \rho_R) = \text{tr}_R (\sigma_{\pm,k} \sigma_{\mp,k'} \rho_R) \delta_{k,k'}, \quad (\text{B.78})$$

as quais resultam em

$$R(\tau) = \sum_k g_k^2 \text{tr}_R \left[\left(e^{-i\Omega_k \tau} \sigma_{-,k} \sigma_{+,k} + e^{i\Omega_k \tau} \sigma_{+,k} \sigma_{-,k} \right) \rho_R \right]. \quad (\text{B.79})$$

Dessa forma, assumindo um contínuo de frequências e observando que $\sigma_{-,k} \sigma_{+,k} + \sigma_{+,k} \sigma_{-,k} = 1$, os coeficientes $\gamma(\omega_0)$ e $\gamma(-\omega_0)$ são então escritos como

$$\gamma(\omega_0) = \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g(\Omega)^2 \int_{-\infty}^\infty d\tau \left\{ e^{i(\omega_0 - \Omega)\tau} [1 - n_R(\Omega)] + e^{i(\omega_0 + \Omega)\tau} n_R(\Omega) \right\} \quad (\text{B.80})$$

e

$$\gamma(-\omega_0) = \int_0^\infty d\Omega \varrho(\Omega) g(\Omega)^2 \int_{-\infty}^\infty d\tau \left\{ e^{-i(\omega_0 + \Omega)\tau} [1 - n_R(\Omega)] + e^{-i(\omega_0 - \Omega)\tau} n_R(\Omega) \right\}, \quad (\text{B.81})$$

em que $n_R(\Omega)$ é o número de fótons de um oscilador harmônico do reservatório com frequência Ω ($n_R(\Omega) = \text{tr}_R [\sigma_+(\Omega) \sigma_-(\Omega) \rho_R]$). Agora, usando a Eq. (B.21), tem-se

$$\gamma(\omega) = 2\pi \varrho(\omega) g(\omega)^2 [1 - n_R(\omega)] \quad (\text{B.82})$$

e

$$\gamma(\omega) = 2\pi \varrho(\omega) g(\omega)^2 n_R(\omega). \quad (\text{B.83})$$

Dessa forma, ao substituir essas equações na Eq. (B.10), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \kappa (1 - n_R) [2\sigma_- \tilde{\rho}(t) \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t) \sigma_+ \sigma_-] \\ & + \frac{1}{2} \kappa n_R [2\sigma_+ \tilde{\rho}(t) \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t) \sigma_- \sigma_+]. \end{aligned} \quad (\text{B.84})$$

Finalmente, mudando para a representação de Schrödinger, tem-se a equação

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(t)}{dt} = & \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] + \frac{\kappa}{2} (1 - n_R) [2\sigma_- \rho(t) \sigma_+ - \sigma_+ \sigma_- \rho(t) - \rho(t) \sigma_+ \sigma_-] \\ & + \frac{\kappa}{2} n_R [2\sigma_+ \rho(t) \sigma_- - \sigma_- \sigma_+ \rho(t) - \rho(t) \sigma_- \sigma_+], \end{aligned} \quad (\text{B.85})$$

a qual é a Eq. (4.58).

B.3.2 Solução da equação mestra markoviana

O procedimento aqui é semelhante ao usado nas seções passadas: resolver a Eq. (B.84) e então chegar à solução da Eq. (B.85). Dessa forma, a Eq. (B.84) fornece

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = \kappa(1 - n_R)\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle - \kappa n_R\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle, \quad (\text{B.86})$$

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2}\langle +|\tilde{\rho}(t)|-\rangle, \quad (\text{B.87})$$

$$\frac{d\langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\frac{\kappa}{2}\langle -|\tilde{\rho}(t)|+\rangle \quad (\text{B.88})$$

e

$$\frac{d\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle}{dt} = -\kappa(1 - n_R)\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle + \kappa n_R\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle. \quad (\text{B.89})$$

Resolvendo as Eqs. (B.87) e (B.88), o que é algo imediato, tem-se

$$\langle \pm|\tilde{\rho}(t)|\mp\rangle = e^{-\gamma t/2}\langle \pm|\rho(0)|\mp\rangle. \quad (\text{B.90})$$

Por outro lado, a resolução das Eqs (B.86) e (B.89) pode ser feita usando a Eq. (B.31), pois elas estão acopladas. Assim, levando em conta a Eq. (B.31) ao aplicar a transformada de Laplace nos dois lados das Eqs. (B.86) e (B.89), obtém-se

$$(c + \kappa n_R)\mathcal{L}[\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle] - \kappa(1 - n_R)\mathcal{L}[\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle] = \langle -|\rho(0)|-\rangle \quad (\text{B.91})$$

e

$$-\kappa n_R\mathcal{L}[\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle] + [c + \kappa(1 - n_R)]\mathcal{L}[\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle] = \langle +|\rho(0)|+\rangle, \quad (\text{B.92})$$

as quais fornecem

$$\langle -|\tilde{\rho}(t)|-\rangle = e^{-\kappa t}[\langle -|\rho(0)|-\rangle + n_R - 1] + 1 - n_R \quad (\text{B.93})$$

e

$$\langle +|\tilde{\rho}(t)|+\rangle = e^{-\kappa t}[\langle +|\rho(0)|+\rangle - n_R] + n_R. \quad (\text{B.94})$$

Com isso, tem-se

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = & \left\{ e^{-\kappa t}[\langle -|\rho(0)|-\rangle + n_R - 1] + 1 - n_R \right\} |-\rangle\langle -| \\ & + e^{-\kappa t/2}[\langle -|\rho(0)|+\rangle |-\rangle\langle +| + \langle +|\rho(0)|-\rangle |+\rangle\langle -|] \\ & + \left\{ e^{-\kappa t}[\langle +|\rho(0)|+\rangle - n_R] + n_R \right\} |+\rangle\langle +|. \quad (\text{B.95}) \end{aligned}$$

Por fim, realizando a mudança de representação da interação para Schrödinger, se chega à equação mestra markoviana

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \left\{ e^{-\kappa t} [\langle - | \rho(0) | - \rangle + n_R - 1] + 1 - n_R \right\} | - \rangle \langle - | \\ & + e^{-\kappa t/2} \left[e^{i\omega_0 t} \langle - | \rho(0) | + \rangle | - \rangle \langle + | + e^{-i\omega_0 t} \langle + | \rho(0) | - \rangle | + \rangle \langle - | \right] \\ & + \left\{ e^{-\kappa t} [\langle + | \rho(0) | + \rangle - n_R] + n_R \right\} | + \rangle \langle + |, \quad (\text{B.96}) \end{aligned}$$

a qual é a solução da Eq. (B.85) (Eq. (4.60)).