



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

QUANTUM OPTICS AND INFORMATION GROUP

ERIC GOMES ARRAIS CAVALCANTE

Estudo Termodinâmico de Sistemas Quânticos Caóticos via Teoria de Matrizes Aleatórias

Goiânia
2016

TERMÔ DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS 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 nº 9610/98, 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.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Eric Gomes Arrais Cavalcante

Título do trabalho: Estudo Termodinâmico de Sistemas Quânticos Caóticos via Teoria de Matrizes Aleatórias

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Eric Gomes Arrais Cavalcante
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 08 / 08 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

ERIC GOMES ARRAIS CAVALCANTE

Estudo Termodinâmico de Sistemas Quânticos Caóticos via Teoria de Matrizes Aleatórias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Termodinâmica/Caos

Orientador: Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida

Co - Orientador: Prof. Dr. Lucas Chibebe Céleri

Goiânia
2016

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

Gomes Arrais Cavalcante, Eric
Estudo Termodinâmico de Sistemas Quânticos Caóticos via Teoria de Matrizes Aleatórias [manuscrito] / Eric Gomes Arrais Cavalcante. - 2016.
xiii, 67 f.: il.

Orientador: Prof. Norton Gomes de Almeida; co-orientador Lucas Chibebe Céleri.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2016.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui gráfico, lista de figuras.

1. Termodinâmica. 2. Caos. 3. Teoria de Matrizes Aleatórias. I. Gomes de Almeida, Norton, orient. II. Título.

CDU 530.1/145



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Ata Nº 164 de defesa de dissertação de Eric Gomes Arrais Cavalcante para obtenção do título de Mestre em Física.

Aos 22 dias do mês de agosto de 2016, às 14h00min, no Miniauditório do Instituto de Física, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação, aprovada pelo Conselho Diretor e designada pela Diretoria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo **Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida** (orientador – IF/UFG), **Prof. Dr. Lucas Chibebe Céleri** (coorientador – IF/UFG), **Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas** (DF/UFSCAR) e **Prof. Dr. Ardiley Torres Avelar** (IF/UFG), para julgar a dissertação de mestrado de **Eric Gomes Arrais Cavalcante**, intitulada: “**Estudo termodinâmico de sistemas quânticos caóticos via teoria de matrizes aleatórias**”. O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a Eric Gomes Arrais Cavalcante, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida (orientador)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Lucas Chibebe Céleri (coorientador)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas (DF/UFSCAR)	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Ardiley Torres Avelar (IF/UFG)	<u>APROVADO</u>

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato Eric Gomes Arrais Cavalcante APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

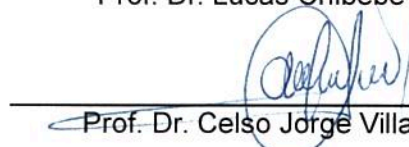
Goiânia, 22 de agosto de 2016.



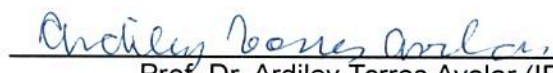
Prof. Dr. Norton Gomes de Almeida (Orientador)



Prof. Dr. Lucas Chibebe Céleri (Coorientador)



Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas (DF/UFSCAR)



Prof. Dr. Ardiley Torres Avelar (IF/UFG)

Dedicado ao meu quarteto fantástico:
Clério, Mara, Tamires e Clério César.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação caracteriza o fim de mais uma fase na minha formação como físico. O mestrado é uma etapa mais curta, mas no meu caso foi um período extremamente proveitoso, principalmente em relação à quantidade de coisas que aprendi.

Nesse sentido, preciso agradecer a dois professores que muito contribuíram para o meu aprendizado, sendo importantes para as discussões aqui apresentadas: ao professor Dr. José Nicodemos, agradeço imensamente pelas ideias e discussões durante a qualificação deste trabalho, que, sem dúvidas, o fizeram muito melhor. Agradeço ao professor Dr. Ardiley Avelar pelos diversos conselhos e pelos ensinamentos, constantes durante toda a minha graduação e mestrado.

Este trabalho conta com dois colaboradores externos à UFG, a quem agradeço muito por toda ajuda. Ao professor Dr. Diego Wisniacki, muito obrigado pela recepção e discussões bastante elucidativas durante o congresso na Argentina. O professor Dr. Fabrício Toscano é peça fundamental no desenvolvimento deste trabalho. Sem ele, de fato, este trabalho não seria possível. Agradeço por toda a ajuda, paciência e, claro, por sua receptividade ímpar quando das minhas visitas ao Rio de Janeiro. Agradeço, também, ao professor Dr. José Sales, que colaborou conosco em um outro trabalho, diferente do apresentado aqui, ajudando fundamentalmente em sua concepção.

Este trabalho foi co-orientado pelo professor Dr. Lucas Céleri, também fundamental para o seu desenvolvimento. Muito obrigado por estar sempre tão disponível para as discussões e pelas boas dicas. Além disso, preciso agradecer por sua postura sempre crítica em relação a todo o processo, o que, sem dúvidas, contribuiu muito para o meu crescimento como físico.

Ao professor Dr. Norton de Almeida, meu orientador desde o começo da graduação, agradeço por todos os ensinamentos transmitidos durante todos esses anos. Sua disponibilidade, disposição e paciência para discutir sobre física são admiráveis e me ajudaram muito. Em especial, preciso agradecer imensamente por você ter aceitado me orientar em uma área completamente diferente da sua especialidade, o que eu sei que não é fácil e que exigiu bastante de você. Esta dissertação é um pequeno fruto de todo o trabalho que tivemos, juntamente com o Lucas e com o Fabrício, e espero que consigamos muitos outros.

Agradeço aos funcionários do Instituto de Física por todo suporte fornecido.

Agradeço, em especial, ao secretário da pós, Gustavo, e ao coordenador da pós, professor Dr. Marcos de Castro, pela paciência de sempre e pela disposição em me ajudar com tudo que precisei do Instituto. Agradeço ainda ao CNPq pelo suporte financeiro fornecido durante toda a realização deste trabalho.

Em relação aos amigos, saindo um pouco da universidade, preciso agradecer ao Luís e ao André por serem os grandes amigos que são. Obrigado pelas conversas, discussões e risadas. Luís, obrigado por ser esse amigo tão irreverente e também por se mostrar sempre tão interessado nas coisas que faço. Ao André, agradeço ainda pelas constantes pré-estréias que quase sempre vamos juntos, o que se tornou uma tradição muito legal.

Agradeço aos colegas e amigos do Instituto de Física pelos momentos de descontração e também pelos momentos de tensão compartilhados: Rogério, Magaiver, Igor, Rafael, Yuri, Capela, Carrião, Prasun (and his family), Vasilis, Flávio, Jheferson, Leandro (Franco) e Danillo (Play). Em especial, agradeço ao Rogério por diversas discussões em relação ao trabalho e também por ter se tornado um grande amigo. Agradeço a ele e também ao Magaiver pelos ensinamentos sobre a incrível arte da sinuca. Mais um pouco e acho que vocês não terão chance alguma, não é verdade? Incluo aqui, ainda, os nomes dos meus amigos do time de futsal da Hamiltoniana: Jheferson, Raphael, Henrique, PV e Marcus. Muito obrigado pela amizade durante esses últimos dois anos. Infelizmente não farei mais parte dessa grande equipe que formamos, mas sigo na torcida por vocês.

Dentre meus familiares, meus avós, José e Margarida, são figuras lutadoras, constituindo um grande exemplo de vida pra mim. Agradeço pelo carinho e pela torcida de vocês por mim. Agradeço ao Tadeu e ao Cristiano por todo apoio e por todos os conselhos, sempre muito significativos para as minhas escolhas.

Agradeço à você Tamires, sempre minha companheira, por ser uma pessoa tão divertida, compreensiva e por sempre estar ao meu lado, nos bons e nos maus momentos. Seu apoio é fundamental em tudo o que faço. Já passamos por muitas batalhas juntos e tenho certeza que passaremos por muitas outras mais. Agradeço a você também por sua família, agora minha família também. Em especial, agradeço à Nena, Nilson, Nayara e Tutu pela torcida por nosso sucesso.

Agradeço ao meu irmão, Clério César, pelo apoio e pelo companherismo durante toda a minha jornada, que acaba sendo, em parte, também uma jornada sua. Ao meu pai, Clério, agradeço por todo o suporte dado durante todo esse longo período de estudos. Mesmo distante fisicamente, sempre se fez presente em todas as minhas decisões importantes, e eu agradeço muito por isso. Mãe, qualquer agradecimento é pouco perante o que sua figura representa para mim. Se sou quem eu sou e se cheguei até aqui, sem dúvidas você é a principal responsável. Muito obrigado.

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don’t understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don’t understand it, but by that time you are so used to it, so it doesn’t bother you any more.”

– Arnold Sommerfeld

RESUMO

É reconhecido que a teoria de matrizes aleatórias (RMT) é capaz de descrever corretamente o comportamento de propriedades estatísticas espectrais de sistemas quânticos classicamente caóticos, como, por exemplo, suas distribuições de espaçamento de níveis. Investigamos, tanto numericamente quanto analiticamente, se a RMT pode ser usada, ao menos em alguns regimes, para prever o comportamento da estatística do trabalho ao se realizar um quench sobre um parâmetro externo que dita a dinâmica de um sistema quântico caótico. Isso é feito através da comparação da função característica do trabalho obtida numericamente a partir de um sistema quântico caótico bem conhecido, chamado modelo de Dicke, com a obtida a partir de matrizes pertencentes a um dos ensembles clássicos da RMT, chamado GOE. Mostramos também um resultado analítico para a média RMT da função característica que é válido para o limite de altas temperaturas.

Palavras - chave: Termodinâmica, Estatística de trabalho, Caos, Teoria de Matrizes Aleatórias

ABSTRACT

Results from classical Random Matrix Theory (RMT) are well recognized as a way to describe spectral statistical properties of classically chaotic quantum systems, such as the level spacing distribution. We investigate, both numerically and analytically, if RMT can be used, at least for some regimes, to predict the behavior of the statistics of work performed by quenching some external parameter dictating the dynamics of a quantum chaotic system. This is done by comparison of the characteristic function of work obtained numerically from a well known quantum chaotic system called Dicke Model and from matrices pertaining to one of the classical ensembles of RMT, namely GOE. We also show one analytical result for the RMT average of the characteristic function that holds in the limit of high temperatures.

Key - words: Thermodynamics, Work Statistics, Chaos, Random Matrix Theory

LISTA DE FIGURAS

1.1	As etapas (1) e (2) configuram o processo direto e as etapas (3) e (4) o processo reverso. Em (1) o sistema evolui no tempo partindo do estado térmico inicial até um estado final de não equilíbrio. Em (2) colocamos o sistema em contato com um reservatório térmico até que o mesmo alcance o equilíbrio. As etapas (3) e (4) são análogas às etapas (1) e (2), respectivamente, para o processo reverso.	8
2.1	O “surmise” de Wigner para os ensembles de matrizes aleatórias e para sistemas regulares	28
3.1	As curvas vermelhas são distribuições de Wigner-Dyson, as azuis são poissonianas e as pretas são resultados numéricos obtidos com os parâmetros indicados nos gráficos. Adaptado de [1]	34
4.1	Comparação do histograma obtido dos dados numéricos com o <i>Wigner Surmise</i> para o GOE ($j = 20$ e $\lambda = 0,5$)	39
4.2	Comparação do histograma obtido dos dados numéricos com o <i>Wigner Surmise</i> para o GOE ($j = 20$ e $\lambda = 1,2$)	39
4.3	Densidade de níveis para o hamiltoniano inicial comparada com a lei do semicírculo equivalente	42
4.4	Densidade de níveis para o hamiltoniano final comparada com a lei do semicírculo equivalente	42
5.1	Comparação da parte real das funções características obtidas analiticamente e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Re}(DQM) = 4,32 \times 10^{-4}$).	49
5.2	Comparação da parte imaginária das funções características obtidas analiticamente e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Im}(DQM) = 4,55 \times 10^{-4}$).	49
5.3	Diferença entre as partes reais da função característica RMT analítica e da função característica RMT numérica	50
5.4	Diferença entre as partes imaginárias da função característica RMT analítica e da função característica RMT numérica	50
5.5	Comparação da parte real das funções características obtidas a partir do sistema e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Re}(DQM) = 5,097 \times 10^{-2}$).	51

5.6	Comparação da parte imaginária das funções características obtidas a partir do sistema e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Im}(DQM) = 5,07 \times 10^{-2}$).	52
5.7	Diferença entre as partes reais da função característica do sistema e da função característica RMT	52
5.8	Diferença entre as partes imaginárias da função característica do sistema e da função característica RMT	53

SUMÁRIO

Introdução	1
Capítulo 1: Estatística de trabalho e consequências	5
1.1 A definição de trabalho e a construção da função distribuição para sistemas quânticos	6
1.2 A função característica do trabalho	9
1.3 O teorema de Jarzynski e a segunda lei da termodinâmica	11
1.4 O protocolo reverso e o teorema de Tasaki-Crooks	13
1.5 Produção de entropia e irreversibilidade	16
1.6 Um processo termodinâmico específico: o <i>quench</i> súbito	19
Capítulo 2: Teoria de Matrizes Aleatórias	21
2.1 Os três ensembles clássicos e a distribuição de probabilidades das matrizes	22
2.2 A distribuição de autovalores	25
2.3 As distribuições de espaçamento de níveis vizinhos e a densidade de níveis	27
2.4 Conexão entre RMT e caos em mecânica quântica	29
Capítulo 3: Modelo de Dicke	31
3.1 O hamiltoniano de Dicke	31
3.2 Simetria de paridade	32
3.3 Transição de fase quântica	33
3.4 Mudança no tipo de dinâmica: da dinâmica integrável para o caos	33
3.4.1 Assinatura quântica do caos: distribuição de espaçamento de níveis	33
3.4.2 Limite semiclássico: uma comparação com o resultado quântico	34
Capítulo 4: Procedimentos adotados	37
4.1 Obtenção de informações a partir do modelo de Dicke	37
4.2 Informações necessárias para se realizar o cálculo via RMT	40
Capítulo 5: Resultados	44
5.1 Resultados obtidos via abordagem analítica	44
5.2 Resultados obtidos via abordagem numérica	51

5.3 Possíveis explicações para os desvios encontrados	53
Capítulo 6: Conclusões e perspectivas.	55
APÊNDICES	57
Apêndice A	59
Apêndice B	62
Apêndice C	63

INTRODUÇÃO.

É consenso que a termodinâmica é um dos pilares da física. Dentro de seu limite de validade, violações das suas leis fundamentais nunca foram reportadas. Einstein se referiu a termodinâmica como *the only physical theory of universal content, which I am convinced that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown.*

Uma explicação para tal universalidade se apoia no fato de a termodinâmica possuir objetivos claramente diferentes de outros ramos da física, como a mecânica clássica, a mecânica quântica ou o eletromagnetismo. A termodinâmica não se propõe a ser uma teoria que descreve detalhes microscópicos dos sistemas físicos. Ao contrário, esses detalhes não são importantes para o tipo de descrição feita por ela. Sua finalidade está ligada à quantificação do custo de se realizar determinada operação sobre um dado sistema físico, impondo limites sobre o que um experimentador pode realizar.

A chamada termodinâmica clássica, ou termodinâmica de equilíbrio, se baseia nos conceitos de estados de equilíbrio e de processos reversíveis. Um estado termodinâmico é um ensemble de estados dinâmicos pelos quais o sistema pode passar rapidamente. Estados termodinâmicos de equilíbrio são estados que não variam espontaneamente. Só ocorre variação desses estados se houver alteração de alguma condição externa. Um processo termodinâmico é uma mudança ocorrida no sistema devido a uma alteração em algum dos vínculos a ele impostos. Processos reversíveis são processos idealizados como uma sucessão contínua de estados de equilíbrio.

Fundamental para a termodinâmica, assim como para qualquer teoria física, é o seu limite de validade, chamado limite termodinâmico. O limite termodinâmico é o limite em que o número de partículas constituindo o sistema e o seu volume tendem ao infinito, mas a densidade de partículas se mantém finita. Na prática, devemos entender que a termodinâmica deve ser aplicada a sistemas físicos macroscópicos, em que as flutuações das grandezas físicas são desprezíveis quando comparadas aos seus valores médios [2][3].

Como usualmente ocorre em física, os físicos buscaram estender a termodinâmica para além do escopo no qual ela foi desenvolvida. Uma dessas extensões diz respeito aos processos irreversíveis. A termodinâmica de equilíbrio só consegue lidar com processos irreversíveis em que os estados inicial e final são estados de equilíbrio, o que representa uma situação bastante particular. Nesse sentido surgiram diferentes abordagens para se

lidar com processos irreversíveis, culminando na chamada termodinâmica de não equilíbrio [4].

Uma outra direção tomada foi a do estudo termodinâmico de sistemas fora do limite termodinâmico, que é um dos principais temas deste trabalho. Em sistemas fora do limite termodinâmico, as flutuações térmicas exercem papel importante. Elas resultam do contínuo estado de agitação das partículas, o que faz com que quantidades físicas também sofram flutuações aleatórias. Em mecânica quântica, temos ainda a presença das flutuações quânticas inerentes à teoria. Nesse contexto, as variáveis termodinâmicas de processo, como o trabalho e o calor, passam a se comportar estocasticamente. Surge, então, a chamada termodinâmica estocástica [5].

Neste trabalho, estamos interessados em estudar o trabalho associado a transformações termodinâmicas em sistemas quânticos dirigidos. Nesse regime, o trabalho se comporta estocasticamente, possuindo uma função distribuição de probabilidades associada. Devemos, portanto, entender como definir o trabalho de um dado processo na escala quântica e, ainda, compreender como construir a função distribuição associada a esse trabalho.

A função distribuição de trabalho obedece a alguns teoremas de flutuação. Os teoremas de flutuação relacionam propriedades de grandezas fora do equilíbrio com propriedades de equilíbrio do sistema. Os teoremas de Jarzynski [6] e de Crooks [7] são teoremas desse tipo, envolvendo a função distribuição de trabalho e a variação da energia livre de Helmholtz do sistema. Eles nos fornecem informações de equilíbrio do sistema a partir da variável dinâmica trabalho. O estudo desses teoremas culminou em diversos avanços na termodinâmica estocástica, inclusive na tentativa de demonstrá-los experimentalmente, o que já foi feito em diferentes contextos [8][9].

Além da termodinâmica, este trabalho também está relacionado a uma outra área de pesquisa, chamada caos quântico. Em mecânica clássica, a determinação da existência ou não de caos na dinâmica de um dado sistema é feita, inequivocamente, a partir do expoente de Lyapunov do sistema. Um sistema é dito caótico se possuir extrema sensibilidade a pequenas mudanças nas condições iniciais. Podemos checar esse fato tomando uma pequena região no espaço de fase do sistema e deixando-o evoluir sob as mesmas condições a partir de pontos dessa região. Caso a distância entre as trajetórias aumente exponencialmente com o tempo, dizemos que o sistema possui dinâmica caótica. A taxa de crescimento dessa distância é chamada expoente de Lyapunov. Em sistemas com movimento regular, essa distância pode crescer como uma potência do tempo, por exemplo, mas nunca exponencialmente. Dizemos, então, que o expoente de Lyapunov é nulo. Em mecânica quântica, porém, a caracterização do caos não pode seguir esse critério pois a própria noção de trajetória é perdida. A busca por assinaturas quânticas de caoticidade é um dos principais objetivos da área chamada caos quântico [10].

Uma das assinaturas de caos quântico mais utilizada é baseada nos resultados obtidos a partir da chamada teoria de matrizes aleatórias (RMT, sigla para *Random Matrix Theory*) [11][12]. A RMT, inicialmente desenvolvida por Wigner [13] no contexto da física nuclear, emprega matrizes geradas aleatoriamente para descrever propriedades genéricas do espectro de sistemas quânticos de muitos corpos fortemente interagentes. A ideia da RMT é que para esse tipo de sistema, o comportamento espectral é muito complexo, de forma que algumas propriedades gerais do sistema devem surgir. Os elementos das matrizes que representam o sistema são gerados aleatoriamente, submetidos apenas aos vínculos impostos pelas simetrias obedecidas por seu hamiltoniano.

A priori, a RMT não possuía relação alguma com o caos quântico. Entretanto, entre as décadas de 70 e 80, houve uma investigação intensa a respeito do espectro de sistemas quânticos com contrapartida clássica caótica. Em seu trabalho, Bohigas *et al* [14] investigaram um desses sistemas e observaram uma conexão entre suas propriedades espectrais e as propriedades das matrizes aleatórias da teoria de Wigner. Eles elaboraram, então, uma conjectura, chamada conjectura de Bohigas: “o comportamento estatístico do espectro de sistemas quânticos caóticos deve seguir o comportamento previsto pela teoria de matrizes aleatórias”. O status de conjectura nos diz que tal afirmação ainda não foi demonstrada. Até o momento, entretanto, nunca foi encontrado um contra exemplo.

A conjectura de Bohigas é considerada hoje uma das principais maneiras de se reportar o comportamento caótico em um sistema quântico. Há sistemas quânticos que não possuem contrapartida clássica. É usual na literatura utilizar a conjectura de Bohigas, por exemplo, como critério para se decidir se esse tipo de sistema é caótico ou não [15].

A proposta deste trabalho é tentar responder se podemos utilizar a RMT para prever o comportamento termodinâmico, via função distribuição de trabalho, em sistemas quânticos caóticos dirigidos submetidos a um *quench* súbito no parâmetro de controle. Para tanto, devemos entender como utilizar a RMT para simular um sistema quântico caótico. Além disso, devemos saber como representar o processo termodinâmico escolhido. Outro passo fundamental para responder a pergunta aqui feita é comparar o resultado obtido via RMT com resultados obtidos utilizando sistemas físicos reais. Com esse intuito, escolhemos utilizar um sistema físico chamado modelo de Dicke, já bastante estudado na literatura [16][17][18]. A depender de um parâmetro externo de controle da intensidade de acoplamento entre radiação e matéria, esse sistema apresenta comportamento caótico [1], o que faz dele um modelo adequado para os nossos propósitos.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: no capítulo 1 apresentamos uma discussão a respeito da termodinâmica de sistemas fora do limite termodinâmico, construindo a função distribuição de trabalho em sistemas quânticos e demonstrando os teoremas de flutuação obedecidos por ela. Também apresentamos um processo termodinâmico específico, chamado *quench* súbito, de interesse ao estudo aqui proposto. O capítulo 2 faz uma discussão dos principais resultados da RMT, resultados esses fundamentais para

a realização do trabalho aqui proposto. Uma discussão a respeito das principais características do hamiltoniano de Dicke é realizada no capítulo 3. No capítulo 4 descrevemos a metodologia utilizada. Mostramos como utilizar os conceitos da RMT para obter predições para o comportamento da transformada de Fourier da função distribuição de trabalho, chamada também de função característica do trabalho. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos neste estudo. Apresentamos as conclusões a respeito dos resultados obtidos e algumas perspectivas futuras para este trabalho no capítulo 6.

ESTATÍSTICA DE TRABALHO E CONSEQUÊNCIAS

O estudo do comportamento termodinâmico de sistemas longe do limite termodinâmico, clássicos ou quânticos, tem sido tema de pesquisa extensiva nos últimos anos. Para esses sistemas, as flutuações térmicas geram efeitos importantes, mensuráveis em experimentos. Por exemplo, o trabalho associado à realização de um dado processo termodinâmico passa a se comportar estocasticamente. Isso significa que ao repetirmos a preparação do sistema, podemos encontrar diferentes valores para o trabalho ao repetirmos exatamente o mesmo processo. Os possíveis valores do trabalho possuem, assim, uma função distribuição de probabilidades associada que descreve sua estatística.

A função distribuição de trabalho obedece a teoremas de flutuação. Os teoremas de flutuação são relações que conectam a resposta do sistema ao ser retirado da situação de equilíbrio com propriedades de equilíbrio do mesmo. Após contruirmos a função distribuição de trabalho, podemos demonstrar os teoremas de flutuação de Jarzynski [6] e de Crooks [7]. Os dois teoremas foram obtidos inicialmente considerando sistemas físicos regidos pela mecânica clássica. Entretanto, já foram demonstrados também ao considerarmos sistemas quânticos. O teorema de Crooks no regime quântico é usualmente chamado de teorema de Tasaki-Crooks [19].

Neste trabalho lidamos sempre com sistemas quânticos. Os sistemas de interesse são tais que seus hamiltonianos podem ser escritos como:

$$H = H_0 + \lambda(t)V, \quad (1.1)$$

em que H_0 é o hamiltoniano livre do sistema e $\lambda(t)$ é um parâmetro externo de controle, usualmente chamado de parâmetro de trabalho no contexto da termodinâmica, que fornece a intensidade da interação V . Sistemas desse tipo são chamados sistemas quânticos dirigidos.

Neste capítulo começamos construindo a função distribuição de trabalho para sistemas quânticos. A seguir demonstramos os teoremas de Jarzynski e Tasaki-Crooks, mostrando algumas das suas consequências mais notáveis. A última seção discute como quantificar a irreversibilidade de um dado processo termodinâmico utilizando a função distribuição de trabalho. Paralelos entre resultados aqui demonstrados e resultados conhecidos da termodinâmica clássica são destacados. Ao final deste capítulo, discutimos brevemente um processo termodinâmico específico, chamado *quench* súbito, que é o processo escolhido para se desenvolver a proposta deste trabalho.

1.1 A definição de trabalho e a construção da função distribuição para sistemas quânticos

A definição apropriada para o trabalho quando realizamos um processo em um sistema fora do limite termodinâmico foi, e continua sendo, alvo de discussões [8]. Neste trabalho utilizamos a chamada definição inclusiva de trabalho [8]: em um sistema termicamente isolado, o trabalho realizado no processo é a diferença entre as autoenergias final e inicial do hamiltoniano total, levando em conta a interação. Existe ainda uma definição exclusiva [8], que relaciona o trabalho apenas com a parte livre do hamiltoniano, desconsiderando a parte de interação. As duas definições coincidem apenas no caso de um protocolo cíclico [20].

Ao utilizarmos a definição inclusiva de trabalho, devemos relacionar a variável estocástica W com a energia total do sistema antes e após um dado processo. Para obtermos o valor de W em uma realização particular do processo, devemos, então, realizar duas medidas projetivas na base de energia do sistema: uma medida antes de se realizar o processo e uma medida após sua realização. Os possíveis valores assumidos pela variável W em uma realização particular do processo termodinâmico, que chamamos W_{nm} , são, então, definidos como a diferença entre os autovalores do hamiltoniano final e do hamiltoniano inicial:

$$W_{nm} = \tilde{E}_m - E_n . \quad (1.2)$$

A partir dessa definição podemos perceber que o trabalho não é um observável quântico, já que não pode ser representado por um operador hermitiano. Essa questão é melhor discutida na próxima seção.

Tendo sido definida a variável aleatória W , devemos nos perguntar qual é a probabilidade de ocorrência de um determinado valor W_{nm} . Dessa forma, podemos escrever a função distribuição de probabilidades associada à W . Descrevemos a seguir como obter essa distribuição.

Seja um sistema quântico com hamiltoniano dependente do tempo. Supomos que o sistema dependa, ainda, de um parâmetro externo controlável, $\lambda(t)$. Para um dado valor do parâmetro $\lambda(t_i) = \lambda_i$, deixamos o sistema se equilibrar com um reservatório térmico com inverso da temperatura igual a β . Inicialmente, então, preparamos o sistema no estado de Gibbs (o índice G indica os estados de equilíbrio termodinâmico):

$$\rho_G(\lambda_i) = \frac{e^{-\beta H(\lambda_i)}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)}, \quad (1.3)$$

em que $H(\lambda_i)$ é o hamiltoniano do sistema quando o parâmetro externo é igual a λ_i e $\mathcal{Z}(\lambda_i) = Tr(e^{-\beta H(\lambda_i)})$ é a função de partição.

Estando o sistema em equilíbrio com o reservatório, retiramos o contato térmico e realizamos algum processo, variando o valor de $\lambda(t_i)$ segundo algum protocolo até um dado valor $\lambda(t_f) = \lambda_f$. Ao final do protocolo, o hamiltoniano do sistema é $H(\lambda_f)$. Os hamiltonianos inicial, $H(\lambda_i)$, e final, $H(\lambda_f)$, possuem decomposição espectral:

$$H(\lambda_i) = \sum_n E_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (1.4)$$

e

$$H(\lambda_f) = \sum_m \tilde{E}_m |\tilde{\psi}_m\rangle \langle \tilde{\psi}_m|, \quad (1.5)$$

em que $\{E_n\}$ ($\{\tilde{E}_m\}$) e $\{|\psi_n\rangle\}$ ($\{|\tilde{\psi}_m\rangle\}$) são, respectivamente, os conjuntos de autovalores e autovetores de $H(\lambda_i)$ ($H(\lambda_f)$).

O protocolo que conecta os dois hamiltonianos gera um operador evolução temporal unitário $U(t) = U(t_f, t_i)$ que retira o sistema do estado de equilíbrio preparado inicialmente, sendo U um funcional do parâmetro externo $\lambda(t)$. Esse operador obedece à equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} = H(t)U(t), \quad (1.6)$$

sujeita à condição inicial $U(t_i, t_i) = I$.

Para determinarmos W_{nm} , devemos medir a energia do sistema antes de realizarmos o processo. Realizamos, então, uma medida projetiva na base de energia, obtendo E_n com probabilidade $p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}}$. Ao deixarmos o sistema evoluir segundo o protocolo, devemos nos perguntar qual é a probabilidade de obtermos \tilde{E}_m em uma nova medida de energia, porém, agora, ao final do protocolo. Isso nada mais é do que uma probabilidade condicional, $p_{m|n} = |\langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle|^2$. Dessa forma, a probabilidade de obtermos W_{nm} é o produto de p_n e $p_{m|n}$:

$$p(n, m) = p_n p_{m|n} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle|^2. \quad (1.7)$$

Para obtermos a função distribuição de trabalho, devemos, então, repetir o processo descrito acima diversas vezes, sempre preparando o sistema inicialmente no mesmo estado de equilíbrio e realizando exatamente o mesmo protocolo, o que chamamos de ensemble de realizações do processo termodinâmico. Dessa forma, a função distribuição de trabalho é dada pelo somatório:

$$P_F(W) = \sum_{n,m} p(n, m) \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)], \quad (1.8)$$

em que o índice F indica o processo direto, para frente no tempo (em contraste com o índice B , como explicado na seção 4.4). A função δ surge na distribuição pois o trabalho não pode assumir qualquer valor, mas apenas aqueles dados por $\tilde{E}_m - E_n$.

É importante salientar que o estado do sistema ao final do protocolo é, de maneira geral, um estado de não equilíbrio. A estatística de trabalho não depende da existência de equilíbrio ao final do protocolo. Entretanto, para se obter informações a respeito de grandezas termodinâmicas de equilíbrio, é necessário deixar o sistema termalizar ao final do protocolo. A parte preta da figura 1.1 esquematiza o processo direto, incluindo a termalização do sistema ao final.

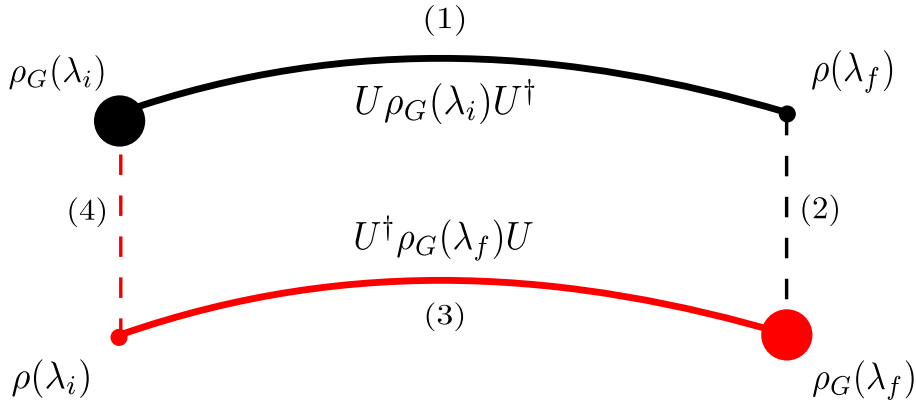


Figura 1.1: As etapas (1) e (2) configuram o processo direto e as etapas (3) e (4) o processo reverso. Em (1) o sistema evolui no tempo partindo do estado térmico inicial até um estado final de não equilíbrio. Em (2) colocamos o sistema em contato com um reservatório térmico até que o mesmo alcance o equilíbrio. As etapas (3) e (4) são análogas às etapas (1) e (2), respectivamente, para o processo reverso.

A função $P_F(W)$ possui toda a informação da estatística de trabalho realizado. Por exemplo, a partir da distribuição $P_F(W)$, podemos calcular o k -ésimo momento da variável aleatória W :

$$\begin{aligned} \langle W^k \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} W^k P_F(W) dW \\ &= \sum_{n,m} p(n, m) \int_{-\infty}^{\infty} W^k \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)] dW \\ &= \sum_{n,m} p(n, m) (\tilde{E}_m - E_n)^k. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Em especial, para $k = 1$,

$$\langle W \rangle = \sum_{n,m} p(n,m) (\tilde{E}_m - E_n), \quad (1.10)$$

e para $k = 2$,

$$\langle W^2 \rangle = \sum_{n,m} p(n,m) (\tilde{E}_m - E_n)^2, \quad (1.11)$$

que são o trabalho médio e o segundo momento, respectivamente, a partir dos quais podemos calcular a variância de W .

1.2 A função característica do trabalho

A função característica do trabalho, $G_F(s)$, é definida como a transformada de Fourier da função distribuição de trabalho:

$$G_F(s) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) e^{isW} dW. \quad (1.12)$$

Substituindo (1.8) na definição de $G_F(s)$, obtemos:

$$G_F(s) = \sum_{n,m} p(n,m) e^{is(\tilde{E}_m - E_n)}. \quad (1.13)$$

Podemos obter uma interpretação física para a função característica do trabalho a partir de manipulações simples da equação (1.13). Para tanto, reescrevemos $p(n,m)$:

$$p(n,m) = \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | U | \psi_n \rangle|^2 = \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \langle \tilde{\psi}_m | U | \psi_n \rangle \langle \psi_n | U^\dagger | \tilde{\psi}_m \rangle. \quad (1.14)$$

Substituindo em (1.13):

$$\begin{aligned} G_F(s) &= \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \langle \tilde{\psi}_m | U | \psi_n \rangle \langle \psi_n | U^\dagger | \tilde{\psi}_m \rangle e^{is\tilde{E}_m} e^{-isE_n} \\ &= \sum_{n,m} \langle \psi_n | U^\dagger e^{is\tilde{E}_m} | \tilde{\psi}_m \rangle \langle \tilde{\psi}_m | U e^{-isE_n} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} | \psi_n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle \psi_n | U^\dagger e^{isH(\lambda_f)} | \tilde{\psi}_m \rangle \langle \tilde{\psi}_m | U e^{-isH(\lambda_i)} \rho_G(\lambda_i) | \psi_n \rangle. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Para obtermos a terceira igualdade, utilizamos as equações de autovalor dos hamiltonianos no início e no fim do processo, além da equação de autovalor para o estado térmico inicial. Com isso, podemos agora fatorar os somatórios em n e m , de forma a obter:

$$\begin{aligned} G_F(s) &= \sum_n \langle \psi_n | U^\dagger e^{isH(\lambda_f)} \left(\sum_m |\tilde{\psi}_m\rangle \langle \tilde{\psi}_m| \right) U e^{-isH(\lambda_i)} \rho_G(\lambda_i) | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi_n | U^\dagger e^{isH(\lambda_f)} U e^{-isH(\lambda_i)} \rho_G(\lambda_i) | \psi_n \rangle . \end{aligned} \quad (1.16)$$

Na representação de Heisenberg [21], o hamiltoniano do sistema é dado por $H^H = U^\dagger H U$. Fazendo essa identificação e escrevendo o somatório como um traço, obtemos:

$$\begin{aligned} G_F(s) &= \text{Tr} \left(U^\dagger e^{isH(\lambda_f)} U e^{-isH(\lambda_i)} \rho_G(\lambda_i) \right) \\ &= \text{Tr} \left(e^{isH^H(\lambda_f)} e^{-isH(\lambda_i)} \rho_G(\lambda_i) \right) . \end{aligned} \quad (1.17)$$

A última equação é a média do operador $e^{isH^H(\lambda_f)} e^{-isH(\lambda_i)}$ referente ao estado térmico inicial. Assim, podemos escrever a função característica do trabalho como:

$$\boxed{G_F(s) = \langle e^{isH^H(\lambda_f)} e^{-isH(\lambda_i)} \rangle_i} , \quad (1.18)$$

em que o índice i indica que a média é tomada no estado térmico inicial.

A equação (1.18) nos indica que a função característica do trabalho é dada por uma função de correlação ordenada temporalmente de exponenciais do hamiltoniano do sistema em dois tempos distintos. Ela relaciona o hamiltoniano no começo do protocolo com o hamiltoniano ao final, ou seja, é uma função que deve ser obtida a partir de medições em dois tempos diferentes. Isso indica, novamente, que o trabalho não é um observável quântico, mas sim que se trata de uma grandeza característica de um processo, como ocorre na termodinâmica clássica [8].

Assim como a função $P_F(W)$, a função $G_F(s)$ tem codificada toda a informação a respeito da estatística de trabalho realizado sobre o sistema. Por exemplo, a partir de $G_F(s)$ podemos, também, calcular o k -ésimo momento de W . Para tanto, calculemos a primeira derivada de $G_F(s)$ em relação a s :

$$\frac{dG_F(s)}{ds} = \sum_{n,m} p(n,m) (-i) (\tilde{E}_m - E_n) e^{is(\tilde{E}_m - E_n)}. \quad (1.19)$$

No limite $s \rightarrow 0$, temos:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{dG_F(s)}{ds} = (-i) \sum_{n,m} p(n,m) (\tilde{E}_m - E_n) = (-i) \langle W \rangle. \quad (1.20)$$

Portanto,

$$\langle W \rangle = i \lim_{s \rightarrow 0} \frac{dG_F(s)}{ds}. \quad (1.21)$$

Procedendo de maneira análoga para as derivadas de ordens mais altas, temos para o k -ésimo momento:

$$\langle W^k \rangle = (-i)^k \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^k G_F(s)}{ds^k}. \quad (1.22)$$

A vantagem de se trabalhar com a função característica reside, principalmente, no fato de ser mais fácil obtê-la experimentalmente [22][23]. Realizar medidas projetivas experimentalmente pode ser uma tarefa complicada em determinados sistemas e precisamos de duas para determinar $P_F(W)$. No entanto, para se determinar $G_F(s)$ podemos usar a interferometria [24], codificando a informação sobre o trabalho obtido na fase associada. Uma vez conhecida a forma de $G(s)$, basta calcular a transformada de Fourier inversa para se obter a distribuição de trabalho. Além disso, a função característica pode ser graficada pela simples separação de suas partes real e imaginária, diferentemente da função distribuição de trabalho, que é um trem de funções delta.

1.3 O teorema de Jarzynski e a segunda lei da termodinâmica

A partir da distribuição de trabalho, podemos derivar teoremas de flutuação quânticos envolvendo o trabalho de não equilíbrio. O teorema que recebeu maior atenção nos últimos anos, tendo sido verificado experimentalmente em diferentes contextos, é o chamado teorema de Jarzynski, que é obtido nesta seção no contexto quântico. Uma demonstração do teorema no contexto clássico é apresentada no Apêndice C.

Para demonstrá-lo, começamos calculando a média da função $\langle e^{-\beta W} \rangle$ sobre o ensemble estatístico de realizações de um dado processo termodinâmico, o que é equivalente a fazer uma integral sobre a distribuição de trabalho $P_F(W)$:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) e^{-\beta W} dW \\ &= \sum_{n,m} p(n,m) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W} \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)] dW. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Integrando, ficamos com:

$$\begin{aligned}
\langle e^{-\beta W} \rangle &= \sum_{n,m} p(n,m) e^{-\beta(\tilde{E}_m - E_n)} \\
&= \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle|^2 e^{-\beta(\tilde{E}_m - E_n)} \\
&= \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle \langle \psi_n | U^\dagger(t_f, t_i) | \tilde{\psi}_m \rangle e^{-\beta(\tilde{E}_m - E_n)}. \quad (1.24)
\end{aligned}$$

Rearranjando os termos convenientemente, ficamos com:

$$\begin{aligned}
\langle e^{-\beta W} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \sum_n e^{-\beta E_n + \beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \sum_m \langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) U^\dagger(t_f, t_i) | \tilde{\psi}_m \rangle e^{-\beta \tilde{E}_m} \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \sum_m \langle \tilde{\psi}_m | \tilde{\psi}_m \rangle e^{-\beta \tilde{E}_m} \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} \sum_m e^{-\beta \tilde{E}_m} = \frac{\mathcal{Z}(\lambda_f)}{\mathcal{Z}(\lambda_i)}, \quad (1.25)
\end{aligned}$$

em que identificamos $\mathcal{Z}(\lambda_f) = \sum_m e^{-\beta \tilde{E}_m}$ com a função de partição referente ao hamiltoniano $H(\lambda_f)$. A chamada energia livre de Helmholtz [2] pode ser obtida via função de partição a partir da relação $F = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}$. Dessa definição, segue que $\frac{\mathcal{Z}(\lambda_f)}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} = e^{-\beta \Delta F}$, de forma que obtemos:

$$\boxed{\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}}, \quad (1.26)$$

que é o teorema, ou equação, de Jarzynski.

O teorema de Jarzynski relaciona, através de uma igualdade, uma propriedade de não equilíbrio, o trabalho W , com uma propriedade de equilíbrio, a variação na energia livre de Helmholtz ΔF dos estados de Gibbs inicial e final, seguindo a linha dos teoremas de flutuação-dissipação [25][26]. É importante ressaltar, porém, que, diferentemente dos teoremas de flutuação-dissipação, o teorema de Jarzynski não faz referência a quão longe do equilíbrio o sistema pode ir durante o processo. Ou seja, não foi necessário considerar uma resposta linear do sistema à perturbação aplicada para retirá-lo da situação de equilíbrio, o que faz o teorema de Jarzynski ser bastante geral. Dessa forma, podemos obter propriedades de equilíbrio do sistema visitando a variável dinâmica W ao levarmos o mesmo para longe do equilíbrio.

Uma consequência importante do teorema de Jarzynski pode ser obtida pela aplicação direta da desigualdade de Jensen para funções convexas, demonstrada no Apêndice B,

$$\langle f(X) \rangle \geq f(\langle X \rangle), \quad (1.27)$$

em que f e X são uma função convexa e uma variável aleatória, respectivamente.

Aplicando-a na equação de Jarzynski, encontramos:

$$e^{-\beta\Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta\langle W \rangle}. \quad (1.28)$$

Podemos concluir, portanto, que:

$$\boxed{\langle W \rangle \geq \Delta F}. \quad (1.29)$$

Há um paralelismo entre a desigualdade (1.29) e uma das expressões da segunda lei da termodinâmica, dada por

$$W \geq \Delta F. \quad (1.30)$$

A desigualdade (1.30) impõe um limite inferior ao trabalho realizado sobre o sistema em uma transformação isotérmica. De fato, (1.30) segue diretamente da desigualdade de Clausius, como mostrado no Apêndice A. A desigualdade (1.29) nos diz que no contexto da termodinâmica estocástica, em que as flutuações térmicas, pensando classicamente, ou flutuações térmicas e quânticas, pensando quanticamente, são relevantes, a segunda lei da termodinâmica deve ser interpretada estatisticamente. Assim, o trabalho médio realizado sobre o sistema não pode ser menor que a variação da energia livre de Helmholtz do mesmo. Podemos, entretanto, conseguir violações da segunda lei em realizações individuais do processo, desde que a média do trabalho obedeça (1.29).

É necessário salientar que essa obtenção da segunda lei da termodinâmica não pode ser considerada uma demonstração microscópica da mesma. No começo de tudo, consideramos que o estado de equilíbrio térmico é representado pelo operador densidade do ensemble canônico. Já é conhecido desde o trabalho de Gibbs [27] que assumir essa forma para o estado de equilíbrio térmico implica diretamente nas diferentes formulações da segunda lei.

1.4 O protocolo reverso e o teorema de Tasaki-Crooks

Outro teorema importante relacionando a distribuição de trabalho com propriedades de equilíbrio do sistema é o teorema de Tasaki-Crooks, que pode ser escrito como:

$$\boxed{\frac{P_F(W)}{P_B(-W)} = e^{\beta(W-\Delta F)}}, \quad (1.31)$$

em que $P_B(-W)$ é a distribuição de trabalho do protocolo reverso (o índice B se refere ao protocolo reverso).

O protocolo reverso funciona da seguinte maneira: em $t = t_i$ preparamos o sistema no estado de Gibbs relativo ao hamiltoniano $H(\lambda_f)$:

$$\rho_G(\lambda_f) = \frac{e^{-\beta H(\lambda_f)}}{\mathcal{Z}(\lambda_f)}. \quad (1.32)$$

Retiramos o contato com o reservatório térmico, medimos a energia do sistema, variamos o parâmetro externo de λ_f para λ_i e deixamos o sistema evoluir através do operador evolução temporal $U^\dagger(t_f, t_i)$. Depois, medimos a energia novamente. Para acessarmos grandezas termodinâmicas de equilíbrio, devemos deixar o sistema termalizar novamente, dessa vez relativamente ao hamiltoniano $H(\lambda_i)$. Para construirmos a estatística de trabalho, repetimos esse processo diversas vezes, obtendo a distribuição $P_B(-W)$. A parte vermelha da figura 1.1 representa um esquema para o processo reverso.

O teorema de Tasaki-Crooks possui relação direta com a reversibilidade de um dado processo: ele nos mostra que há diferença entre o processo tomado adiante no tempo e o processo revertido temporalmente, salvo em casos em que o processo realizado é reversível. Essa conexão fica mais clara ao estudarmos a relação do teorema de Tasaki-Crooks com a produção de entropia em um dado processo, tópico da próxima seção. Além disso, notamos ainda que as distribuições $P_F(W)$ e $P_B(-W)$ se interceptam exatamente no ponto $W = \Delta F$.

Podemos demonstrar o teorema de Tasaki-Crooks a partir da função característica do trabalho na forma de função de correlação, equação (1.18):

$$G_F(s) = \langle e^{isH^H(\lambda_f)} e^{-isH(\lambda_i)} \rangle_i.$$

Podemos reescrevê-la como:

$$G_F(s) = \mathcal{Z}(\lambda_i)^{-1} \text{Tr} \left(U^\dagger(t_f, t_i) e^{isH(\lambda_f)} U(t_f, t_i) e^{-isH(\lambda_i)} e^{-\beta H(\lambda_i)} \right), \quad (1.33)$$

em que foram utilizadas as formas do estado térmico inicial e do hamiltoniano na representação de Heisenberg. Definimos uma nova variável, v , tal que $v = -s + i\beta$. Em termos de v , temos:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\lambda_i) G_F(s) &= \text{Tr} \left(U^\dagger(t_f, t_i) e^{i(-v+i\beta)H(\lambda_f)} U(t_f, t_i) e^{ivH(\lambda_i)} \right) \\ &= \text{Tr} \left(e^{-ivH(\lambda_f)} e^{-\beta H(\lambda_f)} U(t_f, t_i) e^{ivH(\lambda_i)} U^\dagger(t_f, t_i) \right) \\ &= \text{Tr} \left(U(t_f, t_i) e^{ivH(\lambda_i)} U^\dagger(t_f, t_i) e^{-ivH(\lambda_f)} e^{-\beta H(\lambda_f)} \right), \end{aligned} \quad (1.34)$$

em que utilizamos a propriedade cíclica do traço para obter a última equação.

A função característica da distribuição de trabalho do processo reverso, $G_B(v)$, é a transformada de Fourier dessa distribuição. De maneira análoga à função característica do processo direto, ela pode ser escrita como uma função de correlação:

$$G_B(v) = \langle e^{ivH^H(\lambda_i)} e^{-ivH(\lambda_f)} \rangle_f, \quad (1.35)$$

em que o índice f indica que a média é tomada sobre o estado térmico final no processo direto (que é o estado térmico preparado inicialmente no processo reverso). A função $G_B(v)$ pode, então, ser escrita como:

$$G_B(v) = \mathcal{Z}(\lambda_f)^{-1} \text{Tr} \left(U(t_f, t_i) e^{ivH(\lambda_i)} U^\dagger(t_f, t_i) e^{-ivH(\lambda_f)} e^{-\beta H(\lambda_f)} \right), \quad (1.36)$$

em que usamos a representação de Heisenberg para o hamiltoniano inicial.

Comparando as equações (1.34) e (1.36), obtemos:

$$\mathcal{Z}(\lambda_i) G_F(s) = \mathcal{Z}(\lambda_f) G_B(v), \quad (1.37)$$

ou, ainda:

$$G_F(s) = e^{-\beta \Delta F} G_B(-s + i\beta). \quad (1.38)$$

As transformadas de Fourier inversas de $G_F(s)$ e $G_B(v)$ são dadas por:

$$P_F(W) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_F(s) e^{-iWs} ds \quad (1.39)$$

e

$$P_B(-W) = \frac{1}{2\pi} \int_{\infty}^{-\infty} G_B(v) e^{-iv(-W)} dv. \quad (1.40)$$

Calculando a transformada de Fourier inversa de $G_F(s)$ nos dois lados da equação (1.38), obtemos:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_F(s) e^{-iWs} ds = P_F(W) = e^{-\beta \Delta F} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_B(-s + i\beta) e^{-iWs} ds. \quad (1.41)$$

Manipulando a última integral, temos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} G_B(-s + i\beta) e^{-iWs} ds &= \int_{-\infty}^{\infty} G_B(v) e^{iWv} e^{\beta W} d(-v) \\ &= e^{\beta W} \int_{\infty}^{-\infty} G_B(v) e^{-iv(-W)} dv \\ &= e^{\beta W} (2\pi) P_B(-W), \end{aligned} \quad (1.42)$$

em que utilizamos a definição do parâmetro v e a transformada de Fourier inversa de $G_B(v)$, equação (1.40). Substituindo (1.42) em (1.41), finalmente demonstramos o teorema de Tasaki-Crooks.

A partir de (1.31), podemos obter o teorema de Jarzynski. Para tanto, multiplicamos a equação (1.31) por $P_B(-W)e^{-\beta W}$:

$$\frac{P_F(W)}{P_B(-W)} P_B(-W) e^{-\beta W} = e^{\beta(W-\Delta F)} e^{-\beta W} P_B(-W). \quad (1.43)$$

Então, integramos em relação a W :

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) e^{-\beta W} dW = \langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \int_{-\infty}^{\infty} P_B(-W) dW = e^{-\beta \Delta F}, \quad (1.44)$$

que é a equação de Jarzynski. Com isso, vemos que o teorema de Jarzynski pode ser visto como uma consequência do teorema de Tasaki-Crooks.

1.5 Produção de entropia e irreversibilidade

Nesta seção é discutido como podemos calcular a produção de entropia, ou entropia irreversível (ambas terminologias são utilizadas), associada a um processo realizado em um sistema quântico isolado (no sentido termodinâmico, em que não há troca de energia em forma de calor com o meio externo durante o processo). Dentro do escopo deste trabalho, podemos entender a produção de entropia como estando relacionada a uma troca de energia em forma de calor ao colocarmos o sistema em contato com o reservatório térmico ao final do protocolo.

A entropia é uma grandeza fundamental na caracterização termodinâmica da irreversibilidade. Processos macroscópicos reais (não idealizados) são irreversíveis, sempre havendo perda de energia em forma de calor. De fato, a segunda lei da termodinâmica nos diz que em todo processo macroscópico irreversível há uma produção de entropia positiva associada:

$$\Sigma \geq 0, \quad (1.45)$$

que é a desigualdade de Clausius.

Nesta seção mostraremos como calcular a entropia produzida por processos de não equilíbrio em sistemas quânticos dirigidos isolados. Isso significa mostrar como quantificar a irreversibilidade de um dado processo na escala quântica microscópica. Generalizações das fórmulas aqui obtidas para sistemas não isolados já são conhecidas [28].

Para obtermos uma expressão microscópica para a entropia irreversível, podemos partir do teorema de Crooks, equação (1.31). Inicialmente, tomamos o logaritmo neperiano dos dois lados da equação (1.31):

$$\ln \left(\frac{P_F(W)}{P_B(-W)} \right) = \ln \left(e^{\beta(W - \Delta F)} \right) = \beta(W - \Delta F). \quad (1.46)$$

Integrando a última equação em relação a W com o peso $P_F(W)$, obtemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) \ln \left(\frac{P_F(W)}{P_B(-W)} \right) dW = \beta \int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) W dW - \beta \Delta F \int_{-\infty}^{\infty} P_F(W) dW. \quad (1.47)$$

O lado esquerdo de (1.47) é o mesmo que uma medida bastante conhecida em teoria de informação, chamada divergência de Leibler-Kullback entre as distribuições de probabilidade $P_F(W)$ e $P_B(-W)$ [29], que rotularemos por $K(P_F(W)||P_B(-W))$. A divergência de Leibler-Kullback cumpre:

$$K(P_F(W)||P_B(-W)) \geq 0. \quad (1.48)$$

A desigualdade é saturada apenas se $P_F(W) = P_B(-W)$ para todo valor possível de W .

O lado direito de (1.47) é simplesmente $\beta(\langle W \rangle - \Delta F)$. Definimos o trabalho irreversível de um dado processo como a diferença entre o trabalho médio obtido a partir de um ensemble de realizações e a variação de energia livre de Helmholtz [6]:

$$\boxed{\langle W_{irr} \rangle = \langle W \rangle - \Delta F}. \quad (1.49)$$

O trabalho irreversível é uma medida do quanto o processo de não equilíbrio se desvia do processo de equilíbrio equivalente.

A partir de (1.49), definimos a produção de entropia, ou entropia irreversível média associada ao processo:

$$\boxed{\langle \Sigma \rangle = \beta \langle W_{irr} \rangle = \beta(\langle W \rangle - \Delta F) = K(P_F(W)||P_B(-W))}. \quad (1.50)$$

A equação (1.50) nos diz que um processo é reversível se sua dinâmica microscópica direta e reversa forem indistinguíveis. Do contrário, o processo é irreversível.

A produção de entropia pode, ainda, ser escrita como:

$$\boxed{\langle \Sigma \rangle = S(\rho(\lambda_f)||\rho_G(\lambda_f))}, \quad (1.51)$$

em que $\rho(\lambda_f) = U(t_f, t_i) \rho_G(\lambda_i) U^\dagger(t_f, t_i)$, ou seja, $\rho(\lambda_f)$ é o estado de não equilíbrio do sistema ao final do protocolo. A grandeza $S(\rho||\sigma)$ é a chamada entropia relativa quântica entre os estados ρ e σ [30],

$$S(\rho||\sigma) = \text{Tr}\{\rho \ln \rho - \rho \ln \sigma\} , \quad (1.52)$$

que é a versão quântica da divergência de Leibler-Kullback. Assim como sua versão clássica, a entropia relativa quântica é sempre positiva, o que implica em:

$$S(\rho(\lambda_f)||\rho_G(\lambda_f)) = \langle \Sigma \rangle \geq 0 , \quad (1.53)$$

que é a desigualdade de Clausius no contexto da termodinâmica estocástica, generalizando a desigualdade (1.45). Generalizações da desigualdade de Clausius já foram obtidas a partir de argumentos de teoria de informação e geometria do espaço de estados quânticos [31].

Para demonstrarmos (1.51), partimos da equação (1.10), que será repetida aqui:

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \sum_{n,m} p(n, m) (\tilde{E}_m - E_n) \\ &= \sum_{n,m} p_n p_{m|n} (\tilde{E}_m - E_n) \\ &= \sum_{n,m} p_n p_{m|n} \tilde{E}_m - \sum_{n,m} p_n p_{m|n} E_n . \end{aligned} \quad (1.54)$$

Podemos fazer:

$$\ln p_n = \ln e^{-\beta E_n} - \ln \mathcal{Z}(\lambda_i) = -\beta E_n - \ln \mathcal{Z}(\lambda_i) , \quad (1.55)$$

e, analogamente, escrevemos $p_m^f = \frac{e^{-\beta \tilde{E}_m}}{\mathcal{Z}(\lambda_f)}$, de forma que:

$$\ln p_m^f = \ln e^{-\beta \tilde{E}_m} - \ln \mathcal{Z}(\lambda_f) = -\beta \tilde{E}_m - \ln \mathcal{Z}(\lambda_f) . \quad (1.56)$$

A partir de (1.55) e (1.56), respectivamente, obtemos:

$$E_n = -\frac{1}{\beta} [\ln p_n + \ln \mathcal{Z}(\lambda_i)] \quad (1.57)$$

e

$$\tilde{E}_m = -\frac{1}{\beta} [\ln p_m^f + \ln \mathcal{Z}(\lambda_f)] . \quad (1.58)$$

Substituindo (1.57) e (1.58) em (1.54) e arranjando os termos, ficamos com:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_n p_n \ln p_n - \frac{1}{\beta} \sum_{n,m} p_n p_{m|n} \ln p_m^f - \frac{1}{\beta} \ln (\mathcal{Z}(\lambda_f)/\mathcal{Z}(\lambda_i)) . \quad (1.59)$$

O último termo do lado direito é o mesmo que ΔF , de forma que podemos fazer:

$$\beta(\langle W \rangle - \Delta F) = \langle \Sigma \rangle = \sum_n p_n \ln p_n - \sum_{n,m} p_n p_{m|n} \ln p_m^f. \quad (1.60)$$

O lado direito é, exatamente, a entropia relativa entre o estado de não equilíbrio, $\rho(\lambda_f)$, e o estado de equilíbrio correspondente, $\rho_G(\lambda_f)$, o que demonstra a equação (1.51).

A produção de entropia também obedece a um teorema de flutuação. A partir do teorema de Jarzynski, equação (1.26), obtemos diretamente:

$$\langle e^{-\Sigma} \rangle = 1, \quad (1.61)$$

em que fizemos $\Sigma = \beta(W - \Delta F)$, que é a entropia produzida em uma realização do processo.

1.6 Um processo termodinâmico específico: o *quench* súbito

A função distribuição de trabalho depende do tipo de processo termodinâmico realizado sobre o sistema. Neste trabalho estamos interessados em um processo termodinâmico específico, chamado *quench* súbito, bastante estudado no contexto de sistemas quânticos de muitos corpos [17][32][33].

Entendemos o *quench* súbito como um processo em que é realizada uma variação muito rápida no parâmetro externo de controle, de forma que $t_f - t_i \approx 0$. Assim, não há tempo para o sistema relaxar e, como consequência, a evolução temporal do sistema tende à identidade:

$$U(t_f, t_i) \approx I. \quad (1.62)$$

Dessa forma, após considerarmos todas as realizações do ensemble termodinâmico, o estado do sistema ao final do protocolo é o próprio estado térmico inicial:

$$\rho(\lambda_f) = U(t_f, t_i) \rho_G(\lambda_i) U^\dagger(t_f, t_i) \approx \rho_G(\lambda_i). \quad (1.63)$$

Ao utilizarmos o *quench* súbito como processo, podemos reescrever a função distribuição de trabalho como:

$$\begin{aligned} P_F(W) &= \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle|^2 \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)] \\ &\approx \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)]. \end{aligned} \quad (1.64)$$

A função característica do trabalho toma a forma:

$$G_F(s) = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 e^{is(\tilde{E}_m - E_n)} . \quad (1.65)$$

Na forma de função de correlação, a função característica se reduz simplesmente a:

$$G_F(s) = \langle e^{isH(\lambda_f)} e^{-isH(\lambda_i)} \rangle_i . \quad (1.66)$$

A produção de entropia em um *quench* súbito se reduz à entropia relativa entre o estado térmico referente ao hamiltoniano antes do processo e o estado térmico referente ao hamiltoniano após o processo:

$$\langle \Sigma \rangle = S(\rho_G(\lambda_i) || \rho_G(\lambda_f)) . \quad (1.67)$$

Isso significa que o quench é sempre um processo irreversível (se deixarmos o sistema termalizar ao final do protocolo), uma vez que a produção de entropia só é nula se os parâmetros inicial e final forem iguais, o que configura a não realização do processo.

TEORIA DE MATRIZES ALEATÓRIAS

A teoria de matrizes aleatórias (RMT) pode ser considerada uma área da física matemática que estuda propriedades dos espectros de ensembles de matrizes aleatórias, sem que, necessariamente, haja necessidade de aplicação a algum sistema físico. Entretanto, a RMT encontrou diversas aplicações em distintas áreas da física, como, por exemplo, na física nuclear, gravitação, mecânica estatística e caos quântico [12].

Foi desenvolvida inicialmente por Wigner para descrever propriedades estatísticas dos autovalores e autovetores de hamiltonianos de sistemas quânticos de muitos corpos complexos. A partir do hamiltoniano do sistema, podemos tentar resolver a equação de autovalor,

$$H |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle , \quad (2.1)$$

para obter todo o conhecimento do sistema desejado. Entretanto, em sistemas muito complexos muitas vezes nem conhecemos a forma do hamiltoniano H . Em outros casos, mesmo que tenhamos conhecimento da forma de H , resolver (2.1) pode ser extremamente trabalhoso, ou mesmo impossível. Nesse sentido, a ideia geral da RMT é que para sistemas muito complexos, características espectrais bastante gerais devem emergir, muitas vezes tornando uma descrição detalhada dos mesmos desnecessária.

O termo RMT pode ser usado para qualquer teoria que se baseie na modelagem estocástica de hamiltonianos usando representações matriciais. Dentro do contexto deste trabalho, no entanto, estamos interessados apenas na chamada teoria de matrizes aleatórias clássica, ou seja, na teoria baseada nos ensembles gaussianos, introduzidos por Dyson [12]. O termo RMT nesta dissertação se refere, então, à teoria relativa à esses ensembles, introduzidos na primeira seção deste capítulo.

A RMT realiza previsões para grandezas estatísticas dos espectros através de médias realizadas sobre o ensemble de matrizes adequado. No escopo dessa teoria, esperamos que essas médias reflitam muito bem realizações únicas das matrizes. Ao falarmos de sistemas físicos, devemos, portanto, calcular a grandeza em questão e comparar com a média RMT tomada sobre o ensemble de matrizes. A essa propriedade

das matrizes aleatórias damos o nome de ergodicidade, nome este tomado emprestado da mecânica estatística pela similaridade com a hipótese ergódica da mesma. A ergodicidade das matrizes aleatórias é bem conhecida e já foi demonstrada [10][12], sendo uma propriedade fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Muitos dos resultados provenientes da RMT são extremamente difíceis de se obter quando consideramos matrizes com dimensão arbitrária. Entretanto, desenvolver a teoria a partir de matrizes 2×2 facilita a abordagem matemática e, ainda, facilita o entendimento de muitas das ideias básicas da teoria. Além disso, alguns dos resultados para matrizes 2×2 se mostram muito precisos, inclusive se comparados com o que se obtém de matrizes mais gerais e de sistemas físicos reais. Escolhemos nesta dissertação demonstrar os resultados exatos básicos para matrizes 2×2 necessários ao seu desenvolvimento, apresentando em seguida os resultados obtidos para matrizes gerais.

2.1 Os três ensembles clássicos e a distribuição de probabilidades das matrizes

Baseado nos trabalhos de Wigner, Dyson mostrou que há três tipos de ensembles de matrizes aleatórias possíveis no contexto da teoria de Schrödinger da mecânica quântica. Tais ensembles são univocamente definidos em termos das propriedades de simetria do hamiltoniano. São eles:

- *Ensemble ortogonal gaussiano (GOE)*: sistemas físicos em que o hamiltoniano é invariante por reversão temporal [21] possuindo simetria rotacional, ou sem simetria rotacional mas com spin inteiro. As matrizes são reais e simétricas, de forma que seus elementos cumprem

$$\mathbb{H}_{ij} = \mathbb{H}_{ji} = \mathbb{H}_{ij}^* . \quad (2.2)$$

- *Ensemble unitário gaussiano (GUE)*: sistemas físicos em que a invariância por reversão temporal não é satisfeita. Usualmente, são sistemas que estão na presença de campos magnéticos externos. As matrizes são hermitianas, de forma que seus elementos cumprem

$$\mathbb{H}_{ij} = \mathbb{H}_{ji}^* . \quad (2.3)$$

- *Ensemble simplético gaussiano (GSE)*: sistemas físicos invariantes por reversão temporal com spin semi-inteiro e sem simetria de rotação. As matrizes que representam os hamiltonianos podem ser escritas em termos das matrizes de Pauli σ_γ [21],

$$\mathbb{H}_{ij}^0 \mathbb{I}_2 - i \sum_{\gamma=1}^3 \mathbb{H}_{ij}^\gamma \sigma_\gamma , \quad (2.4)$$

em que as matrizes \mathbb{H}^γ são todas reais, mas \mathbb{H}^0 é simétrica enquanto \mathbb{H}^1 , \mathbb{H}^2 e \mathbb{H}^3 são antisimétricas.

Nesta dissertação, apresentamos os resultados básicos da RMT para os três ensembles. Entretanto, há um enfoque no GOE em todas as demonstrações, já que ele não difere muito da abordagem para o GUE. O GSE, no entanto, exige a utilização de uma matemática um pouco mais elaborada [11], baseada na álgebra do grupo simplético e nos quaternions.

A partir de duas premissas básicas da RMT podemos justificar a palavra gaussiano nos nomes dos ensembles. A primeira premissa é a invariância da densidade de probabilidades $P(\mathbb{H})$ por transformações arbitrárias do espaço de matrizes em questão: $P(\mathbb{H}) = P(\mathbb{X}\mathbb{H}\mathbb{X}^{-1})$, em que \mathbb{X} é uma matriz ortogonal, unitária ou simplética qualquer, para os casos GOE, GUE ou GSE, respectivamente. O significado físico dessa premissa é que não há qualquer direção preferencial no espaço de matrizes. A segunda premissa é que os elementos de matriz independentes (o que depende das simetrias obedecidas pelas matrizes) são decorrelacionados. Fisicamente, podemos interpretar a segunda premissa como um princípio de mínima informação (ou máxima incerteza) associada à distribuição de probabilidades. Com essas duas premissas, podemos demonstrar que a densidade de probabilidades $P(\mathbb{H})$ possui forma gaussiana.

Podemos ilustrar isso considerando o grupo $O(2)$, ou seja, o grupo das matrizes 2×2 ortogonais. A partir da primeira premissa, temos a invariância $P(\mathbb{H}) = P(\mathbb{H}')$, com $\mathbb{H}' = \mathbb{O}\mathbb{H}\mathbb{O}^{-1}$, em que \mathbb{O} representa uma rotação no espaço de matrizes ortogonais e $\mathbb{O}^{-1} = \mathbb{O}^T$. No caso do GOE, o hamiltoniano \mathbb{H} deve ser representado por uma matriz real simétrica, valendo a relação (2.2). Portanto,

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{11} & \mathbb{H}_{12} \\ \mathbb{H}_{12} & \mathbb{H}_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Temos, portanto, três variáveis independentes. Impomos, ainda, a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbb{H}_{11} d\mathbb{H}_{22} d\mathbb{H}_{12} P(\mathbb{H}) = 1. \quad (2.6)$$

A segunda premissa implica na fatorização das densidades de probabilidade dos elementos independentes:

$$P(\mathbb{H}) = P_{11}(\mathbb{H}_{11})P_{22}(\mathbb{H}_{22})P_{12}(\mathbb{H}_{12}). \quad (2.7)$$

A transformação \mathbb{O} possui uma representação matricial que depende de um único ângulo, que chamamos Θ :

$$\mathbb{O} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & -\sin \Theta \\ \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Entretanto, é suficiente que consideremos uma transformação infinitesimal:

$$\mathbb{O} = \begin{pmatrix} 1 & -\Theta \\ \Theta & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

A partir da equação matricial $\mathbb{H}' = \mathbb{O}\mathbb{H}\mathbb{O}^{-1}$ e de (2.9), relacionamos os elementos de \mathbb{H}' com os elementos de \mathbb{H} :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}'_{11} &= \mathbb{H}_{11} - 2\Theta\mathbb{H}_{12} \\ \mathbb{H}'_{22} &= \mathbb{H}_{22} + 2\Theta\mathbb{H}_{12} \\ \mathbb{H}'_{12} &= \mathbb{H}_{12} + \Theta(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22}). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Utilizando a invariância da densidade de probabilidades e substituindo (2.10), obtemos:

$$\begin{aligned} P(\mathbb{H}) &= P(\mathbb{H}') \\ &= P_{11}(\mathbb{H}'_{11})P_{22}(\mathbb{H}'_{22})P_{12}(\mathbb{H}'_{12}) \\ &= P_{11}(\mathbb{H}_{11} - 2\Theta\mathbb{H}_{12})P_{22}(\mathbb{H}_{22} + 2\Theta\mathbb{H}_{12})P_{12}(\mathbb{H}_{12} + \Theta(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22})). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Como consideramos uma transformação infinitesimal, podemos fazer uma aproximação para as densidades de probabilidades dos elementos:

$$P(x + \Delta x) \approx P(x) + \Delta x \frac{dP(x)}{dx}. \quad (2.12)$$

Dessa forma, temos:

$$\begin{aligned} P_{11}(\mathbb{H}_{11} - 2\Theta\mathbb{H}_{12}) &= P_{11}(\mathbb{H}_{11}) - 2\Theta\mathbb{H}_{12} \frac{dP_{11}(\mathbb{H}_{11})}{d\mathbb{H}_{11}} \\ P_{22}(\mathbb{H}_{22} + 2\Theta\mathbb{H}_{12}) &= P_{22}(\mathbb{H}_{22}) + 2\Theta\mathbb{H}_{12} \frac{dP_{22}(\mathbb{H}_{22})}{d\mathbb{H}_{22}} \\ P_{12}(\mathbb{H}_{12} + \Theta(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22})) &= P_{12}(\mathbb{H}_{12}) + \Theta(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22}) \frac{dP_{12}(\mathbb{H}_{12})}{d\mathbb{H}_{12}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Pela substituição das relações (2.13) em (2.11) e desconsiderando termos de ordem mais altas em Θ , obtemos a seguinte equação diferencial para as densidades de probabilidade:

$$\frac{(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22})}{P_{12}(\mathbb{H}_{12})} \frac{dP_{12}(\mathbb{H}_{12})}{d\mathbb{H}_{12}} - \frac{2\mathbb{H}_{12}}{P_{11}(\mathbb{H}_{11})} \frac{dP_{11}(\mathbb{H}_{11})}{d\mathbb{H}_{11}} + \frac{2\mathbb{H}_{12}}{P_{22}(\mathbb{H}_{22})} \frac{dP_{22}(\mathbb{H}_{22})}{d\mathbb{H}_{22}} = 0. \quad (2.14)$$

Manipulando a última equação, obtemos:

$$\frac{1}{\mathbb{H}_{12}P_{12}(\mathbb{H}_{12})} \frac{dP_{12}(\mathbb{H}_{12})}{d\mathbb{H}_{12}} - \frac{2}{(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22})} \left[\frac{1}{P_{11}(\mathbb{H}_{11})} \frac{dP_{11}(\mathbb{H}_{11})}{d\mathbb{H}_{11}} - \frac{1}{P_{22}(\mathbb{H}_{22})} \frac{dP_{22}(\mathbb{H}_{22})}{d\mathbb{H}_{22}} \right] = 0. \quad (2.15)$$

As soluções para as três equações são gaussianas, o que resulta em:

$$P(\mathbb{H}) = C e^{[-A(\mathbb{H}_{11}^2 + \mathbb{H}_{22}^2 + 2\mathbb{H}_{12}^2) - B(\mathbb{H}_{11} + \mathbb{H}_{22})]} . \quad (2.16)$$

A constante C é obtida pela condição de normalização. Escolhendo a referência de energia adequadamente, a constante B pode ser nula. Com isso, encontramos:

$$P(\mathbb{H}) = C e^{-A(\mathbb{H}_{11}^2 + \mathbb{H}_{22}^2 + 2\mathbb{H}_{12}^2)} \quad (2.17)$$

O termo $\mathbb{H}_{11}^2 + \mathbb{H}_{22}^2 + 2\mathbb{H}_{12}^2$ é exatamente o traço de \mathbb{H}^2 . O resultado final é, portanto,

$$\boxed{P(\mathbb{H}) = C e^{-A \text{Tr}(\mathbb{H}^2)}} . \quad (2.18)$$

As densidades de probabilidade dos elementos de matriz são, portanto, gaussianas, o que justifica o nome dado aos ensembles. É possível generalizar essa demonstração para matrizes de dimensão arbitrária. Para o GUE e para o GSE obtemos o mesmo resultado, bastando levar em conta os vínculos impostos sobre os elementos de matriz pelas simetrias obedecidas. Portanto, a equação (2.17) descreve a densidade de probabilidade das matrizes aleatórias, sendo válida para os três ensembles e para matrizes de qualquer dimensão.

2.2 A distribuição de autovalores

A densidade de probabilidades associada às matrizes aleatórias pode ser reduzida a uma densidade de probabilidades associada aos autovalores dessas matrizes. Para que isso seja possível, devemos substituir o conjunto de elementos de matriz $\{\mathbb{H}_{ij}\}$ por um subconjunto de autovalores $\{E_i\}$. O número de elementos de uma matriz $N \times N$ é N^2 , mas nem todos são independentes. O número de elementos independentes depende do grupo (ou no nosso caso, do ensemble) ao qual a matriz em questão pertence. Por exemplo, no caso do GOE os elementos satisfazem a equação (2.2). Temos, portanto, $N + N(N-1)/2$ elementos independentes. Portanto, além dos autovalores, devemos incluir certos parâmetros, que serão integrados, afim de completarmos o número $N + N(N-1)/2$ de elementos independentes. No caso do GOE, por exemplo, necessitamos de $N(N-1)/2$ parâmetros a serem acrescentados aos N autovalores.

A seguir, calculamos a distribuição de autovalores considerando matrizes do grupo $O(2)$. Podemos prosseguir da seguinte maneira: diagonalizamos a matriz (2.5), obtendo dois autovalores:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (\mathbb{H}_{11} + \mathbb{H}_{22}) \pm \left[(\mathbb{H}_{11} - \mathbb{H}_{22})^2 + 4\mathbb{H}_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} . \quad (2.19)$$

Temos três variáveis independentes e apenas dois autovalores. Necessitamos, portanto, de

um único parâmetro extra. Esse parâmetro é, justamente, o ângulo Θ da rotação \mathbb{O} . A densidade de probabilidades pode ser escrita como:

$$P(E_+, E_-; \Theta) = P(\mathbb{H})|J(E_+, E_-, \Theta)| = C e^{-A(\mathbb{H}_{11}^2 + \mathbb{H}_{22}^2 + 2\mathbb{H}_{12}^2)}|J(E_+, E_-, \Theta)|, \quad (2.20)$$

em que $J(E_+, E_-, \Theta)$ é o jacobiano da transformação de variáveis,

$$J(E_+, E_-, \Theta) = \det \left[\frac{\partial(\mathbb{H}_{11}, \mathbb{H}_{22}, \mathbb{H}_{12})}{\partial(E_+, E_-, \Theta)} \right]. \quad (2.21)$$

Precisamos, portanto, relacionar os elementos \mathbb{H}_{ij} com os autovalores e com o parâmetro Θ . Fazemos isso através da relação $\mathbb{H} = \mathbb{O} \text{diag}(E_+, E_-) \mathbb{O}^{-1}$, em que $\text{diag}(E_+, E_-)$ é a representação diagonal de \mathbb{H} . Considerando uma rotação finita, obtemos:

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_{11} &= E_+ \cos^2 \Theta + E_- \sin^2 \Theta \\ \mathbb{H}_{22} &= E_+ \sin^2 \Theta + E_- \cos^2 \Theta \\ \mathbb{H}_{12} &= (E_+ - E_-) \cos \Theta \sin \Theta. \end{aligned} \quad (2.22)$$

O jacobiano da transformação é, portanto,

$$J = \det \left[\frac{\partial(\mathbb{H}_{11}, \mathbb{H}_{22}, \mathbb{H}_{12})}{\partial(E_+, E_-, \Theta)} \right] = E_+ - E_-. \quad (2.23)$$

Queremos a distribuição $P(E_-, E_+)$. Para tanto, substituímos o jacobiano (2.23) e as relações (2.22) em (2.20) e integramos em relação ao parâmetro Θ , o que resulta em:

$$P(E_-, E_+) = C_{21} e^{-A(E_-^2 + E_+^2)} |E_+ - E_-|^1, \quad (2.24)$$

que é a distribuição de autovalores para o caso que escolhemos, sendo C_{21} uma constante de normalização.

Caso tivéssemos escolhido o GUE para realizar a demonstração, o resultado seria:

$$P(E_-, E_+) = C_{22} e^{-A(E_-^2 + E_+^2)} |E_+ - E_-|^2. \quad (2.25)$$

Para o GSE o resultado seria:

$$P(E_-, E_+) = C_{24} e^{-A(E_-^2 + E_+^2)} |E_+ - E_-|^4. \quad (2.26)$$

A diferença entre os ensembles surge na potência a qual elevamos a diferença entre os autovalores. A esse parâmetro chamamos β_e . Esse parâmetro é, então, $\beta_e = 1, 2$ ou 4 para o GOE, GUE ou GSE, respectivamente, e está ligado à repulsão dos níveis de energia do sistema, como será discutido posteriormente. É comum dizer que o parâmetro β_e especifica

os ensembles completamente. Para os três ensembles, podemos escrever:

$$P(E_-, E_+) = C_{2\beta_e} e^{-A(E_-^2 + E_+^2)} |E_+ - E_-|^{\beta_e}. \quad (2.27)$$

Em nossa demonstração, utilizamos matrizes 2×2 , mas os resultados obtidos podem ser generalizados para matrizes de dimensão $N \times N$ arbitrária [11]. A distribuição de autovalores nesse caso é:

$$P(E_1, \dots, E_N) = C_{N\beta_e} e^{-A \sum_{k=1}^N E_k^2} |\Delta_N(E_1, \dots, E_N)|^{\beta_e}, \quad (2.28)$$

em que $\Delta_N(E_1, \dots, E_N) = \prod_{1 \leq l < k \leq N} (E_k - E_l)$ é o chamado determinante de Vandermond. A presença do determinante de Vandermond também é um indicativo da repulsão de níveis.

2.3 As distribuições de espaçamento de níveis vizinhos e a densidade de níveis

Uma das propriedades estatísticas de espectros mais estudada, e mais importante para o desenvolvimento deste trabalho, é a chamada distribuição de espaçamento de níveis vizinhos, $P(S)$. A distribuição $P(S)$ nos diz qual é a probabilidade de dois níveis vizinhos E_i e E_{i+1} possuírem um dado espaçamento S . É usual se impor as seguintes condições de normalização à $P(S)$:

$$\int_0^\infty P(S) dS = 1 \quad (2.29)$$

e

$$\int_0^\infty S P(S) dS = 1. \quad (2.30)$$

A segunda condição é a normalização do espaçamento médio de níveis do sistema, o que constitui uma condição artificial, uma vez que sistemas físicos reais dificilmente possuem espaçamento médio igual à unidade.

O cálculo analítico de $P(S)$ para os ensembles de matrizes aleatórias é altamente não trivial se considerarmos matrizes de dimensão qualquer. Entretanto, o resultado para matrizes 2×2 pode ser facilmente calculado. Na literatura as distribuições de espaçamento de níveis das matrizes aleatórias 2×2 são chamadas de *Wigner Surmise*, e são importantíssimas, como discutiremos na próxima seção.

O *Wigner Surmise* pode ser obtido calculando a média RMT:

$$P_{RMT}(S) = \langle \delta(S - |E_+ - E_-|) \rangle. \quad (2.31)$$

Para o cálculo dessa média, devemos introduzir a distribuição de autovalores (2.28) na

última equação:

$$P_{RMT}(S) = C_{2\beta_e} \int_{-\infty}^{\infty} dE_+ \int_{-\infty}^{\infty} dE_- \delta(S - |E_+ - E_-|) e^{-A(E_+^2 + E_-^2)} |E_+ - E_-|^{\beta_e}. \quad (2.32)$$

Esse cálculo é basicamente o mesmo para os três ensembles. As condições (2.29) e (2.30) fixam as constantes $C_{2\beta_e}$ e A em (2.32). O resultado dessas integrais formam o *Wigner Surmise*, que rotulamos P_{WD} :

$$P_{WD}(S) = \begin{cases} (\pi S/2)e^{-\pi S^2/4} & GOE \\ (32S^2/\pi^2)e^{-4S^2/\pi} & GUE \\ (2^{18}S^4/3^6\pi^3)e^{-64S^2/9\pi} & GSE \end{cases} \quad (2.33)$$

Os gráficos de P_{WD} estão apresentados na figura 2.1. Observamos uma queda gaussiana para valores grandes de S . No limite $S \rightarrow 0$, observamos que $P_{WD} \propto S^{\beta_e}$. Isso significa uma tendência do espectro a evitar cruzamentos entre os níveis. O parâmetro β_e que rotula os ensembles está, portanto, relacionado com essa tendência.

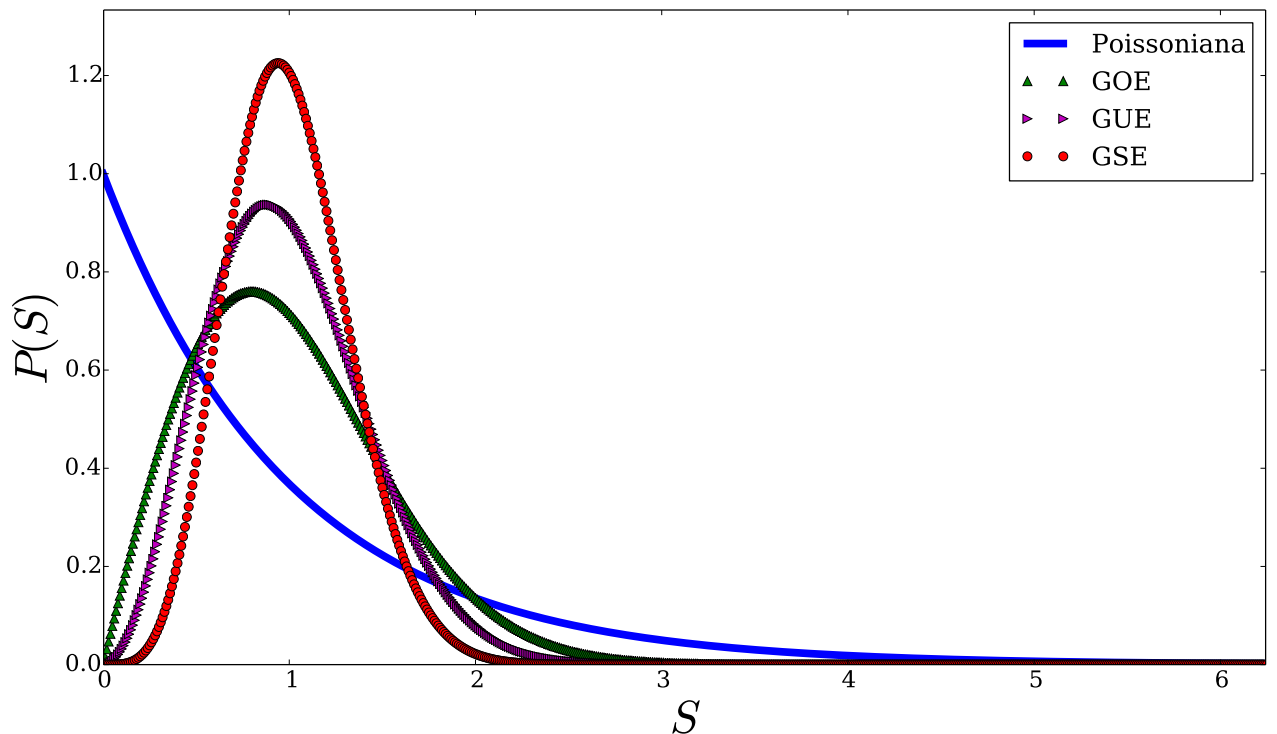


Figura 2.1: O “surmise” de Wigner para os ensembles de matrizes aleatórias e para sistemas regulares

Além do *Wigner Surmise*, a densidade de probabilidade dos autovalores também

implica em uma densidade de níveis média:

$$\rho_N(E) = N \int_{-\infty}^{\infty} dE_2 \dots dE_N P(E, E_2, \dots, E_N). \quad (2.34)$$

No limite em que $N \gg 1$, é possível mostrar que ela obedece à chamada lei do semicírculo [11]:

$$\rho_{N \gg 1}(E) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - E^2} & \text{se } |E| \leq 1 \\ 0 & \text{se } |E| > 1 \end{cases} \quad (2.35)$$

A lei do semicírculo é válida para os três ensembles. Na forma apresentada em (2.35), ela independe da dimensão do sistema, mas podemos fazer uma reescala de forma que essa dependência seja aparente. Usualmente a densidade de níveis de sistemas físicos não obedece à lei do semicírculo. Entretanto, se olharmos para o centro do espectro de sistemas físicos com alta dimensionalidade, é possível que exista uma faixa em que essa densidade é constante, o que está de acordo com ela. O espaçamento médio de níveis é definido como:

$$S_M = \frac{1}{\rho_{N \gg 1}(E = 0)} = \frac{\pi}{2}, \quad (2.36)$$

o que pode ser justificado pelo fato de a lei do semicírculo ser simétrica com relação à origem. Assim como a densidade de níveis, podemos reescalar o espaçamento médio de níveis para que ele dependa da dimensão do sistema.

2.4 Conexão entre RMT e caos em mecânica quântica

A conexão entre o estudo da dinâmica caótica de sistemas quânticos e a RMT surgiu com o trabalho de Bohigas *et al* [14]. O estudo das propriedades estatísticas do espectro de sistemas quânticos com poucos graus de liberdade com contrapartida clássica caótica mostrou resultados que reproduziam com grande precisão os já conhecidos resultados da RMT, até então desenvolvida para o estudo de sistemas quânticos de muitos corpos, ou seja, sistemas com muitos graus de liberdade. Isso levou à elaboração da conjectura de Bohigas, já mencionada na introdução deste trabalho. O status de conjectura se mantém até hoje, sendo a tentativa de sua demonstração um problema em aberto.

A função $P(S)$ é a propriedade estatística mais estudada e se tornou uma assinatura do caos em sistemas quânticos. Uma vez conhecidas as simetrias obedecidas pelo hamiltoniano do sistema, calculamos sua $P(S)$ e comparamos com o *Wigner Surmise* adequado. Em sistemas com dinâmica regular, geralmente a $P(S)$ possui um comportamento poissoniano, representado na figura 2.1 junto ao *Wigner Surmise*. Uma distribuição poissoniana indica que na dinâmica regular os níveis de energia podem se cruzar, não ha-

vendo repulsão. Dizemos que o espaçamento de níveis vizinhos nesse caso é completamente aleatório.

Entretanto, como já mencionamos, o “Wigner Surmise” apresenta repulsão de níveis, com intensidade a depender do ensemble em questão. Isso significa que os níveis são correlacionados. Essa é a diferença fundamental entre as dinâmicas regular e caótica quando comparadas do ponto de vista quântico. Sistemas quânticos com contrapartida clássica caótica apresentam o mesmo nível de repulsão resultante do Wigner “Surmise” adequado a ele.

No capítulo seguinte, mostramos brevemente o estudo da dinâmica caótica de um sistema físico via distribuição de espaçamento de níveis. O sistema físico em questão possui contrapartida clássica bem conhecida por sua dinâmica caótica. O estudo quântico está em total acordo com o já conhecido classicamente para esse sistema.

MODELO DE DICKE

Para os propósitos do trabalho, é necessário estudar propriedades de sistemas físicos reais que apresentem dinâmica caótica. Dentre muitas possibilidades reportadas na literatura, escolhemos o sistema conhecido como modelo de Dicke [16]. Esse modelo é bastante conhecido no contexto da óptica quântica, principalmente no estudo de efeitos coletivos, já que se trata de um sistema quântico de muitos corpos. Ele possui as mais diversas propriedades, o que explica o intenso estudo que o sistema vem recebendo nos últimos anos [1][17][18].

Em especial, estamos interessados nas propriedades de mudança do tipo de dinâmica que o sistema exibe, saindo da dinâmica regular para a caótica apenas pela variação no valor de um parâmetro externo. O ponto de transição da dinâmica é bem claro e possui conexão com a transição de fase quântica que o mesmo apresenta quando tomamos o limite termodinâmico.

Neste capítulo, inicialmente apresentamos o hamiltoniano de Dicke (DH). Em seguida discutimos brevemente a simetria de paridade apresentada e a transição de fase quântica, chamada superradiância [16]. A conexão entre a transição de fase e a transição entre a dinâmica regular e caótica, apresentada em [1], é discutida posteriormente. Ao final, mostramos uma das maneiras de se tomar o limite semiclássico para o sistema, que apresenta um comportamento dinâmico que corrobora com a assinatura quântica de caos.

3.1 O hamiltoniano de Dicke

O hamiltoniano de Dicke (DH) descreve a interação de um modo do campo eletromagnético com uma cadeia de átomos de dois níveis via aproximação de interação de dipolo, aproximação essa bastante utilizada no contexto da óptica quântica [34]. O hamiltoniano do sistema é:

$$H(\lambda_t) = \omega a^\dagger a + \omega_0 J_z + \frac{\lambda_t}{\sqrt{2j}}(a + a^\dagger)(J_+ + J_-). \quad (3.1)$$

Os operadores a^\dagger e a descrevem um modo do campo eletromagnético de frequência ω , J_z , J_+ e J_- são operadores de momento angular descrevendo um ensemble de η átomos de dois níveis com espaçamento ω_0 e $j = \eta/2$ é o comprimento do pseudo spin.

O parâmetro $\lambda_t = \lambda(t)$ mede a intensidade da interação da cadeia de átomos com o campo eletromagnético. Trata-se de um parâmetro que pode ser variado externamente, o que é fundamental para a descrição termodinâmica que nos propusemos a fazer neste trabalho. Dessa forma, o sistema pode ser dirigido e podemos fazer uma identificação com a forma

$$H = H_0 + \lambda(t)V , \quad (3.2)$$

em que temos

$$H_0 = \omega a^\dagger a + \omega_0 J_z \quad (3.3)$$

e

$$\lambda(t)V = \frac{\lambda_t}{\sqrt{2j}}(a + a^\dagger)(J_+ + J_-) . \quad (3.4)$$

3.2 Simetria de paridade

Uma característica importante do hamiltoniano de Dicke é a existência de uma simetria de paridade associada. Existe um operador Π tal que $[H, \Pi] = 0$. Esse operador tem a forma

$$\Pi = e^{i\pi N} , \quad (3.5)$$

em que $N = a^\dagger a + J_z + j$. O operador N conta o número total de excitações do sistema, levando em conta tanto as excitações da cadeia de átomos quanto as do campo eletromagnético. Como esperado para um operador representando a operação de simetria de paridade, os autovalores de Π são iguais a ± 1 . Para vermos isso, utilizamos a chamada base de Dicke, $\{|n\rangle \otimes |j, m\rangle\}$, que forma uma base do espaço de Hilbert do sistema. Atuando Π nesses estados, temos:

$$\Pi |n\rangle \otimes |j, m\rangle = e^{i\pi N} |n\rangle \otimes |j, m\rangle = e^{i\pi(n+m+j)} |n\rangle \otimes |j, m\rangle , \quad (3.6)$$

em que o conjunto de números $\{n + m + j\}$ é o conjunto de autovalores de N . Os números n e $m + j$ são o número de fótons e o número de átomos excitados, respectivamente. No caso em que $n + m + j$ é par, temos $e^{i\pi(n+m+j)} = 1$ e no caso em que $n + m + j$ é ímpar, temos $e^{i\pi(n+m+j)} = -1$. Assim, com essa simetria presente, devemos entender que o espaço total do sistema pode ser dividido em dois subespaços não interagentes.

3.3 Transição de fase quântica

Ao fazermos $\eta \rightarrow \infty$, ou $j \rightarrow \infty$, estamos tomando o chamado limite termodinâmico para o sistema. Nesse limite, o hamiltoniano de Dicke é sempre integrável. É nesse limite, no entanto, que o sistema apresenta uma transição de fase quântica, ou seja, uma mudança de fase quântica a $T = 0$. Isso significa, basicamente, que ocorre uma mudança abrupta devida apenas às flutuações quânticas, uma vez que as flutuações térmicas são suprimidas a $T = 0$.

A transição de fase quântica no modelo de Dicke é uma mudança brusca na intensidade da radiação emitida espontaneamente pela cadeia de átomos, o que levou ao conceito de superradiância [16]. No caso estudado em [16], foi feita uma aproximação muito conhecida em óptica quântica, chamada aproximação de ondas girantes [34]. Nesse caso, a intensidade da radiação emitida espontaneamente pela cadeia de átomos na fase normal depende linearmente de N , enquanto na fase superradiante temos uma dependência quadrática.

O parâmetro de acoplamento λ_t é o responsável pela mudança da fase normal para a fase superradiante no modelo de Dicke. Existe o chamado parâmetro crítico $\lambda_c = \sqrt{\omega\omega_0}/2$ tal que, para $\lambda_t < \lambda_c$, temos a fase normal e, para $\lambda_t > \lambda_c$, temos a fase superradiante. A todo momento neste trabalho, escolhemos $\omega = \omega_0 = 1$, de forma que $\lambda_c = 0,5$.

3.4 Mudança no tipo de dinâmica: da dinâmica integrável para o caos

Nesta seção discutimos como determinar qual o tipo de dinâmica presente no modelo de Dicke. A existência da dinâmica caótica depende quase que exclusivamente da intensidade do acoplamento entre as partes do sistema. As mesmas conclusões podem ser obtidas a partir das assinaturas de caos quântica e clássicas em relação à transição da dinâmica regular para a caótica.

3.4.1 Assinatura quântica do caos: distribuição de espaçamento de níveis

Como discutido anteriormente, a assinatura quântica de caos mais estudada se baseia no comportamento de uma propriedade estatística dos espectros, chamada distribuição de espaçamento de níveis, $P(S)$. O sistema é dito caótico se sua $P(S)$ possuir o comportamento do ensemble de matrizes aleatórias adequado.

Em [1], os autores fornecem a $P(S)$ para diversos valores dos parâmetros j e λ . A partir da Figura 3.1, podemos observar que para valores pequenos de j , o sistema possui uma distribuição tipicamente poissoniana, característica de sistemas com dinâmica regular. Entretanto, para valores de j suficientemente grandes, mas finitos, vemos a emergência de uma distribuição de Wigner-Dyson a partir do valor $\lambda_c = 0,5$, que é o mesmo valor em que ocorre a transição de fase quântica no limite termodinâmico. Dessa forma, percebemos que há, para este sistema, uma conexão entre a transição de fase quântica e a integrabilidade.

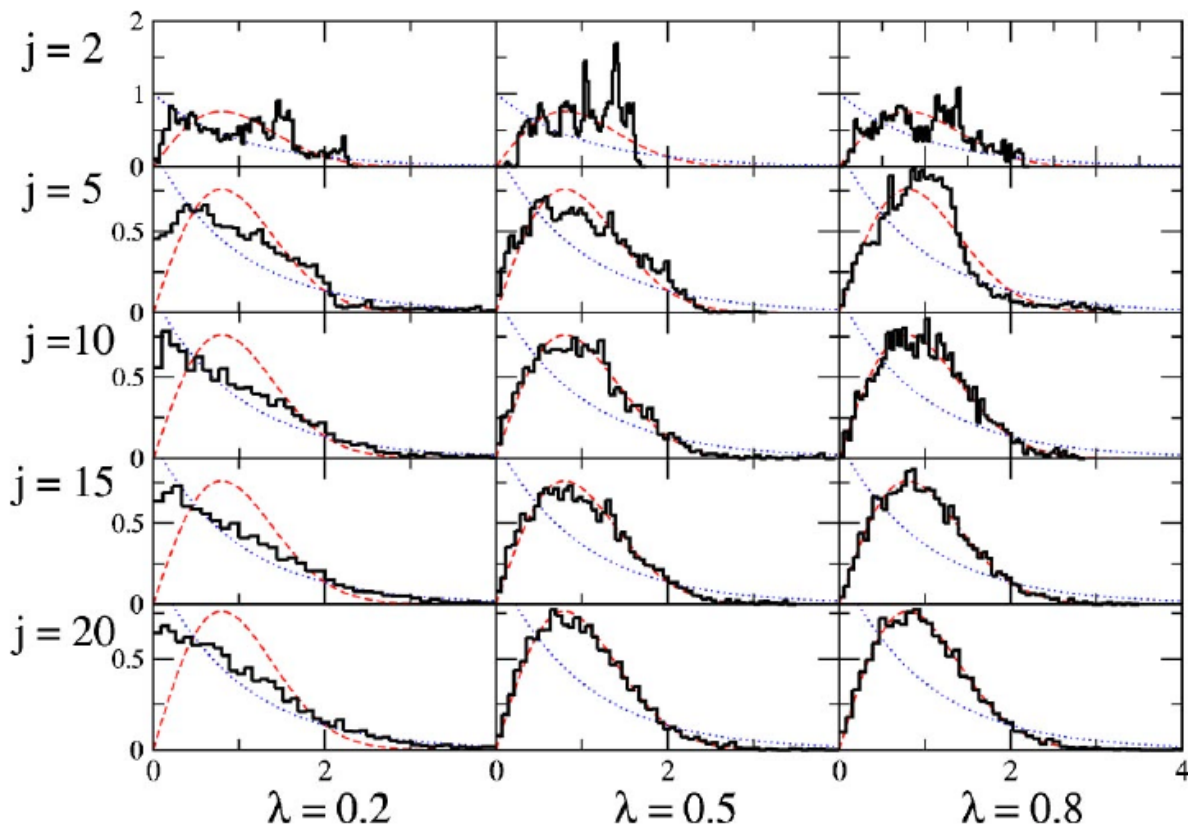


Figura 3.1: As curvas vermelhas são distribuições de Wigner-Dyson, as azuis são poissonianas e as pretas são resultados numéricos obtidos com os parâmetros indicados nos gráficos. Adaptado de [1]

3.4.2 Limite semiclássico: uma comparação com o resultado quântico

Uma das maneiras mais comuns de se estudar o caos em sistemas quânticos é avaliar a dinâmica apresentada no espaço de fase da contraparte clássica ou semiclássica do sistema em questão. Formalmente, o limite clássico é tomado fazendo $\hbar \rightarrow 0$. Dizemos que tomamos um limite semiclássico se existirem elementos de natureza quântica na

função hamiltoniana subjacente. Provavelmente o exemplo mais conhecido de aproximação semiclássica é a chamada aproximação WKB [21].

São conhecidas diversas maneiras de se tomar o limite semiclássico para o hamiltoniano de Dicke [1][35][36]. A explicação para isso é que não há um análogo clássico direto para os operadores de spin quântico. Apresentamos aqui a abordagem realizada em [1]. Para tanto, reescrevemos os operadores momento angular na representação de Holstein-Primakoff [37]:

$$J_+ = b^\dagger \sqrt{2j - b^\dagger b}, \quad J_- = \sqrt{2j - b^\dagger b} b, \quad (3.7)$$

$$J_z = (b^\dagger b - j), \quad (3.8)$$

em que b e b^\dagger são operadores aniquilação e criação, respectivamente, representando um único modo bosônico.

A substituição dos operadores (3.7) no hamiltoniano (3.1) nos fornece:

$$H = \omega_0(b^\dagger b - j) + \omega a^\dagger a + \lambda(a^\dagger + a) \left(b^\dagger \sqrt{1 - \frac{b^\dagger b}{2j}} + \sqrt{1 - \frac{b^\dagger b}{2j}} b \right). \quad (3.9)$$

Nessa representação, o operador de paridade (3.5) toma a forma:

$$\Pi = e^{i\pi[a^\dagger a + b^\dagger b]}, \quad (3.10)$$

que é análoga ao operador de paridade de um oscilador harmônico bidimensional. Podemos identificar os operadores de criação e aniquilação bosônicos com operadores posição e momento:

$$a \equiv \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(x + \frac{i}{\omega} p_x \right), \quad a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(x - \frac{i}{\omega} p_x \right), \quad (3.11)$$

$$b \equiv \sqrt{\frac{\omega_0}{2}} \left(y + \frac{i}{\omega_0} p_y \right), \quad b^\dagger \equiv \sqrt{\frac{\omega_0}{2}} \left(y - \frac{i}{\omega_0} p_y \right). \quad (3.12)$$

Em termos das posições e momentos, o hamiltoniano é, então,

$$\begin{aligned} H &= -j\omega_0 + \frac{1}{2}(\omega^2 x^2 + p_x^2 - \omega + \omega_0^2 y^2 + p_y^2 - \omega_0) \\ &+ \lambda\sqrt{\omega\omega_0} \left\{ \left(y - \frac{i}{\omega_0} p_y \right) \sqrt{1 - \xi} + \sqrt{1 - \xi} \left(y + \frac{i}{\omega_0} p_y \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

em que definimos $\xi = \frac{\omega_0^2 y^2 + p_y^2 - \omega_0}{4j\omega_0}$.

A passagem para a hamiltoniana semiclássica se dá ao impormos que as relações de comutação canônica sejam nulas ($\hbar \rightarrow 0$):

$$[x, p_x] = 0 \quad (3.14)$$

e

$$[y, p_y] = 0 . \quad (3.15)$$

Com isso, obtemos o hamiltoniano semiclássico:

$$\begin{aligned} H_{SC} = & -j\omega_0 + \frac{1}{2}(\omega^2 x^2 + p_x^2 - \omega + \omega_0^2 y^2 + p_y^2 - \omega_0) \\ & + \lambda\sqrt{\omega\omega_0} xy \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2 y^2 + p_y^2 - \omega_0}{4j\omega_0}} . \end{aligned} \quad (3.16)$$

O estudo de estabilidade e da presença de dinâmica caótica pode ser feito para H_{SC} a partir da integração numérica das equações de Hamilton para o sistema. Em [1] esse estudo foi feito e o resultado obtido para o hamiltoniano semiclássico reflete o resultado obtido para o hamiltoniano quântico: quando o parâmetro de acoplamento λ é menor que o valor crítico, as seções de Poincaré correspondem sempre à órbitas regulares e periódicas. Para valores um pouco maiores do que o valor crítico, surgem as trajetórias caóticas.

PROCEDIMENTOS ADOTADOS

Ao completarmos a discussão teórica do trabalho, precisamos de uma maneira para lidar com as diferentes teorias aqui apresentadas em conjunto. Além disso, precisamos entender como aplicá-las ao sistema físico apresentado. O principal objetivo aqui proposto é buscar um comportamento geral para a estatística de trabalho em sistemas quânticos caóticos utilizando a RMT. Para que isso seja possível, há dois pontos principais com os quais devemos lidar: entender como utilizar a RMT para representar corretamente um dado sistema físico e entender como utilizá-la para descrever o processo termodinâmico escolhido. Os dois pontos levantados se baseiam inteiramente em como conseguir extrair as informações do sistema necessárias ao desenvolvimento da RMT. Tais informações são fundamentais para todos os cálculos aqui realizados.

Este capítulo possui o objetivo de explicar a metodologia desenvolvida para a obtenção das informações do DH necessárias para se calcular sua função característica do trabalho quando o mesmo é submetido a um *quench*. Além disso, discutimos quais informações devemos extrair do modelo para utilizarmos a RMT na tentativa de prever o comportamento termodinâmico deste sistema.

4.1 Obtenção de informações a partir do modelo de Dicke

Inicialmente, geramos a matriz que representa o DH na base de Dicke, $\{|n\rangle \otimes |j, m\rangle\}$, deixando os parâmetros j , λ e N_{fock} (dimensão do espaço de Fock truncado), livres. As frequências ω e ω_0 são tais que $\omega = \omega_0 = 1$, de forma que temos $\lambda_c = 0,5$.

Especificamente para os resultados aqui apresentados, sempre utilizamos $j = 20$, $N_{fock} = 680$, $\lambda_i = 0,5$ e $\lambda_f = 1,2$. Como dito anteriormente, o processo utilizado é um *quench* súbito, que, nesse caso, possui intensidade $\delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = 0,7$. Tais valores para j e para os acoplamentos garantem a dinâmica caótica para o sistema, como discutido no capítulo anterior, e como é mostrado na discussão a seguir.

As matrizes representando os hamiltonianos possuem dimensão $(2j+1) \times N_{fock} = 27880$. Como discutido no capítulo anterior, o hamiltoniano de Dicke possui uma simetria de paridade associada. Dessa forma, o espaço total pode ser dividido em um subespaço par e um subespaço ímpar. Tais subespaços são completamente descorrelacionados e, portanto, não podemos utilizar o espaço total do sistema se queremos estudar propriedades relacionadas à dinâmica caótica. Escolhemos utilizar o subespaço par do sistema, tomando os elementos de matriz em que $n+m+j$ é par. Isso reduz a dimensão das matrizes utilizadas pela metade, $N = \frac{(2j+1)}{2} \times N_{fock} = 13940$.

A diagonalização dos hamiltonianos fornece os conjuntos de autovalores, $\{E_n\}$ e $\{\tilde{E}_m\}$, e o conjunto de autovetores, $\{|\psi_n\rangle\}$ e $\{|\tilde{\psi}_m\rangle\}$. Muitos dos autovalores obtidos numericamente não são confiáveis, sendo necessário cortá-los. Isso ocorre, principalmente, se o valor do acoplamento for muito grande. O procedimento de corte dos autovalores consiste na comparação, para um mesmo valor de acoplamento, entre os autovalores para um dado tamanho do espaço de Fock e um tamanho maior. Utilizamos apenas os autovalores cujas diferenças fossem da ordem de 10^{-5} . Esse procedimento nos fornece uma dimensão efetiva $N = 6048$, que é utilizada em todos os resultados aqui apresentados.

A partir da diagonalização, temos, portanto, toda a informação necessária para calcularmos as probabilidades $p(n, m)$:

$$p(n, m) = p_n p_{m|n} = \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | U(t_f, t_i) | \psi_n \rangle|^2 \quad (4.1)$$

e, conseqüentemente, a função característica para um *quenched* sobre o sistema:

$$G_F(s) = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 e^{is(\tilde{E}_m - E_n)}, \quad (4.2)$$

que é a curva a ser comparada com a previsão via RMT.

Os conjuntos adequados $\{E_n\}$ e $\{\tilde{E}_m\}$ podem ser utilizados para a determinação de diversas propriedades do sistema. Em especial, estamos interessados na verificação da existência de dinâmica caótica para os valores dos parâmetros utilizados, o que fazemos via distribuição de espaçamento de níveis. Para plotar essa distribuição, calculamos as diferenças entre os níveis vizinhos, $S_i = E_{i+1} - E_i$ e $\tilde{S}_j = \tilde{E}_{j+1} - \tilde{E}_j$. A distribuição nada mais é do que a probabilidade de ocorrência de cada uma dessas diferenças, o que pode ser obtido através de um histograma dos dados. As Figuras 4.1 e 4.2 comparam os histogramas obtidos numericamente com os respectivos *Wigner Surmise* do GOE. Observamos que os histogramas refletem muito bem o comportamento teórico previsto pela RMT, mostrando que o sistema se encontra no regime caótico para os dois valores do parâmetro de acoplamento. Também através da diferença entre níveis vizinhos dos sistemas, podemos obter o espaçamento médio S_M numericamente, o que é importante na determinação das matrizes aleatórias que devemos gerar.

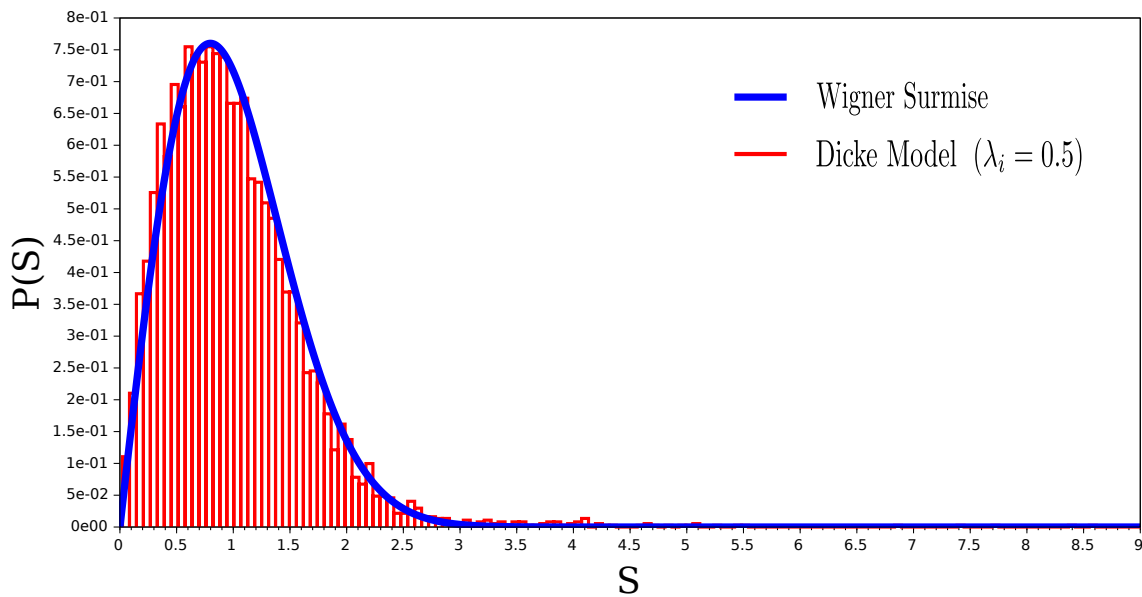


Figura 4.1: Comparação do histograma obtido dos dados numéricos com o *Wigner Surmise* para o GOE ($j = 20$ e $\lambda = 0,5$)

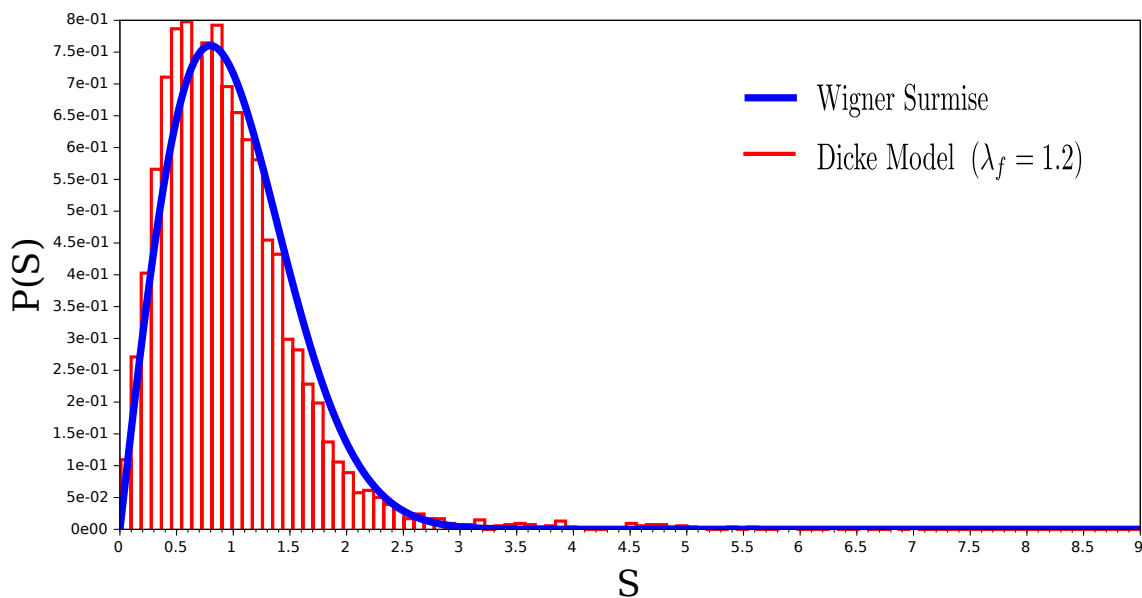


Figura 4.2: Comparação do histograma obtido dos dados numéricos com o *Wigner Surmise* para o GOE ($j = 20$ e $\lambda = 1,2$)

4.2 Informações necessárias para se realizar o cálculo via RMT

O sistema físico escolhido deve ser representado por uma matriz aleatória na RMT. Para gerarmos tais matrizes, precisamos de algumas informações do sistema, todas elas obtidas a partir da diagonalização da matriz que representa o sistema físico, como descrito na seção anterior.

A primeira informação necessária é o desvio padrão da distribuição gaussiana dos elementos da matriz aleatória. Como descrito no capítulo 2, os elementos das matrizes aleatórias são tomados de distribuições gaussianas:

$$P(\mathbb{H}_{ii}) \propto e^{-\lambda_e \mathbb{H}_{ii}^2} \quad (4.3)$$

$$P(\mathbb{H}_{ij}) \propto e^{-2\lambda_e \mathbb{H}_{ij}^2}. \quad (4.4)$$

Como a matriz que representa o hamiltoniano de Dicke é ortogonal, precisamos gerar uma matriz pertencente ao GOE. Para tanto, os elementos das matrizes devem ser reais e devem ser tais que $\mathbb{H}_{ij} = \mathbb{H}_{ji}$.

O parâmetro λ_e se relaciona com a variância das distribuições:

$$\lambda_e = \frac{1}{2\sigma_d^2} \quad (4.5)$$

$$\lambda_e = \frac{1}{4\sigma_{nd}^2}, \quad (4.6)$$

em que σ_d é o desvio padrão para os elementos da diagonal e σ_{nd} é o desvio padrão para os elementos fora da diagonal, relacionados, através de (4.5) e (4.6), por:

$$\sigma_d = \sqrt{2}\sigma_{nd}. \quad (4.7)$$

Obtemos o desvio padrão dos elementos da diagonal das matrizes aleatórias a partir das equações (2.36) e (4.5), em que S_M é o espaçamento médio calculado para os níveis do sistema físico. Entretanto, na RMT, naturalmente, a densidade de níveis, correspondente à (2.35) quando a dimensão da matriz é grande, está centrada aproximadamente em zero e devemos fazer essa correção. Isso é consequência do fato de que escolhemos distribuições gaussianas centradas em zero. Entretanto, os espectros obtidos ao se diagonalizar o DH estão deslocados e devemos impor esse mesmo deslocamento sobre os autovalores das matrizes aleatórias. A densidade de níveis ao considerarmos esse deslocamento e ao

fazermos uma mudança de variáveis considerando a dimensão das matrizes é:

$$\rho_{N \gg 1}(E) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{\lambda N}{\beta_e}} \sqrt{1 - \frac{\lambda}{\beta_e N} (E - \langle E \rangle)^2} & \text{se } |E - \langle E \rangle| \leq \sqrt{\frac{\beta_e N}{\lambda}} \\ 0 & \text{se } |E - \langle E \rangle| > \sqrt{\frac{\beta_e N}{\lambda}} \end{cases} \quad (4.8)$$

em que $\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_n E_n$. Obtemos o espaçamento a partir da densidade de níveis:

$$S_M = \frac{1}{\rho_{N \gg 1}(E = \langle E \rangle)} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\beta_e}{\lambda_e N}}. \quad (4.9)$$

Substituindo (4.5) em (4.9), obtemos o desvio padrão como função do espaçamento médio:

$$\sigma_d = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{N}{2\beta_e}} S_M. \quad (4.10)$$

Para o sistema inicial, $\lambda_i = 0,5$, o desvio padrão encontrado é $\sigma_d = 1.8006679$ e o deslocamento na energia é $\langle E \rangle = 143.24643$. Para o sistema final, $\lambda_f = 1,2$, o desvio padrão encontrado é $\tilde{\sigma}_d = 1,9302437$ e o deslocamento na energia é $\langle \tilde{E} \rangle = 126,05367$.

Com tais informações, buscamos uma última informação necessária: a dimensão adequada das matrizes aleatórias a serem geradas, que chamamos N_{RMT} . Essa dimensão é obtida através de uma comparação entre a lei do semicírculo, equação (4.8), com a densidade de níveis do sistema. Fixados os desvios padrão, a dimensão N_{RMT} é o único parâmetro livre. Escolhemos esse parâmetro tentando ajustar a largura da lei do semicírculo à largura da densidade de níveis do sistema. As curvas e comparações para os dois sistemas estão apresentadas nas figuras 4.3 e 4.4. A dimensão obtida através do ajuste é $N_{RMT} = 4800$.

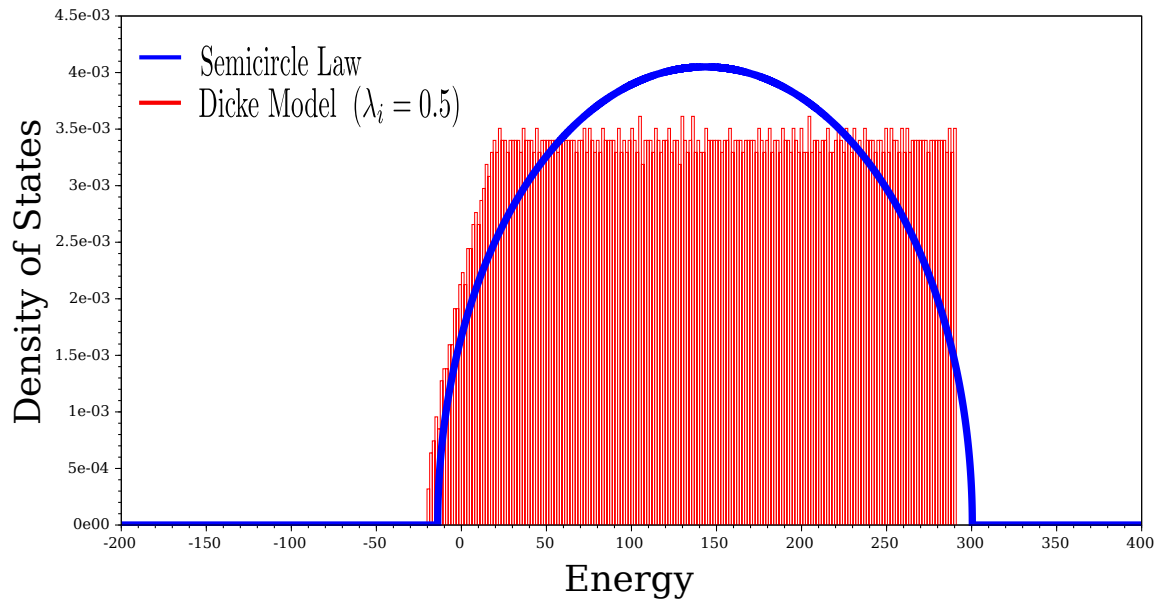


Figura 4.3: Densidade de níveis para o hamiltoniano inicial comparada com a lei do semicírculo equivalente

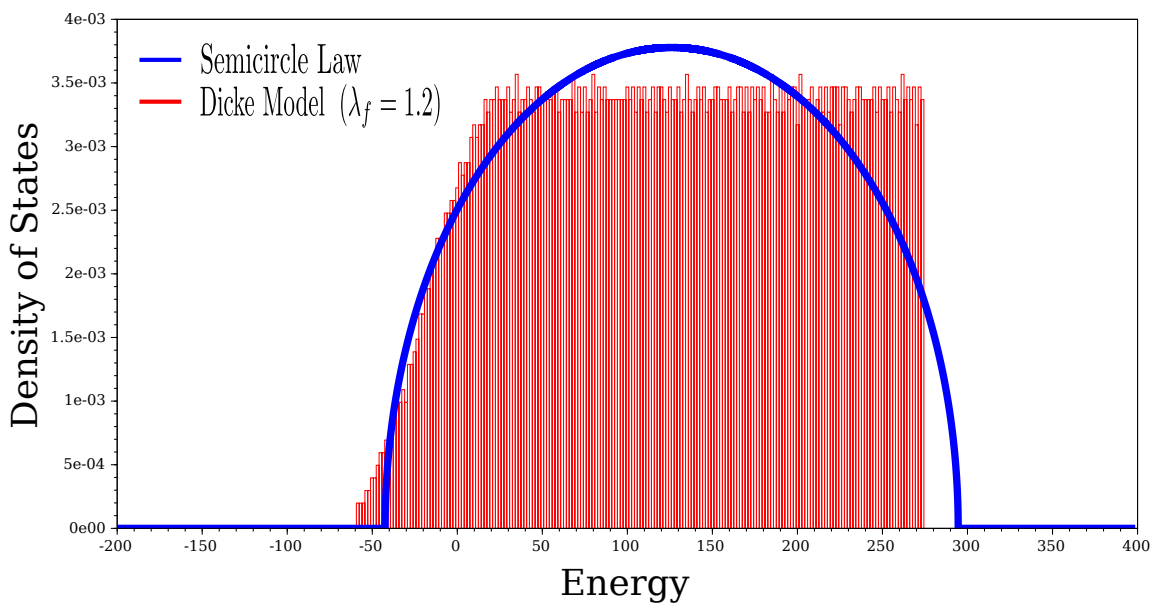


Figura 4.4: Densidade de níveis para o hamiltoniano final comparada com a lei do semicírculo equivalente

Com os procedimentos descritos, obtemos todas as informações necessárias para se trabalhar com a RMT tanto numericamente quanto analiticamente. No caso numérico, geramos matrizes aleatórias de dimensão $N_{RMT} = 4800$, em que os elementos da diagonal são tomados a partir de uma gaussiana com $\sigma_d = 1,8006679$ e $\tilde{\sigma}_d = 1,9302437$, para o sistema inicial e final, respectivamente. Os elementos fora da diagonal são gerados da

mesma maneira, mas com desvios padrão $\sigma_{nd} = \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_d$ para o sistema inicial e $\tilde{\sigma}_{nd} = \frac{\sqrt{2}}{2}\tilde{\sigma}_d$ para o sistema final. Diagonalizamos as matrizes aleatórias geradas a partir desses parâmetros. Então, adicionamos ao conjunto de autovalores obtidos da diagonalização da primeira matriz o valor $\langle E \rangle = 143,24643$. Ao conjunto referente à segunda matriz, adicionamos $\langle \tilde{E} \rangle = 126,05367$. Para a discussão analítica, basta que esses parâmetros sejam substituídos nas contas realizadas.

RESULTADOS

Utilizando os procedimentos apresentados no capítulo anterior, foram obtidas previsões, via RMT, para o comportamento da função característica do trabalho em sistemas caóticos submetidos a um *quench* súbito intenso. Foram realizadas duas abordagens: uma analítica, em que se calculou uma média RMT para a função característica, e uma numérica, em que as matrizes aleatórias adequadas foram geradas numericamente.

Comparamos as previsões RMT com os resultados para a função característica obtidos a partir do modelo de Dicke. Os resultados são apresentados graficamente. As comparações foram feitas através da diferença entre as partes real e imaginária dos resultados obtidos a partir do modelo de Dicke e da RMT, o que representa uma maneira de se observar o quanto as curvas se aproximam. Além da maneira visual de se comparar através dos gráficos, também calculamos os desvios quadráticos médios entre as partes real e imaginária dos resultados,

$$\text{Re}(DQM) = \sqrt{\int ds (\text{Re}\{G(s)\} - \text{Re}\{G_{RMT}(s)\})^2}, \quad (5.1)$$

e

$$\text{Im}(DQM) = \sqrt{\int ds (\text{Im}\{G(s)\} - \text{Im}\{G_{RMT}(s)\})^2}. \quad (5.2)$$

Dessa forma, também apresentamos uma comparação quantitativa dos resultados.

5.1 Resultados obtidos via abordagem analítica

A ideia central nessa parte do trabalho é usar a RMT para se obter um comportamento médio geral para a função característica do trabalho em sistemas caóticos. Devido às propriedades das matrizes aleatórias, esperamos que realizações únicas das mesmas obedeçam ao resultado médio encontrado, no mesmo sentido do que foi mostrado para a distribuição de espaçamento de níveis para matrizes 2×2 . Entretanto, para a

função característica do trabalho fazemos a média considerando matrizes aleatórias com dimensão $N_{RMT} \gg 1$.

Para o cálculo da média RMT, partimos da função característica do trabalho para um *quench*, equação (1.65), que será repetida:

$$G_F(s) = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 e^{is(\tilde{E}_m - E_n)}. \quad (5.3)$$

Queremos a média:

$$\langle G_F(s) \rangle_{RMT} = \sum_{n,m} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 e^{is(\tilde{E}_m - E_n)} \right\rangle_{RMT}. \quad (5.4)$$

O termo $|\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2$ depende apenas dos autovetores. Os demais termos dependem apenas dos autovalores. Elas são, portanto, médias independentes e podem ser fatoradas:

$$\langle G_F(s) \rangle_{RMT} = \sum_{n,m} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{is(\tilde{E}_m - E_n)} \right\rangle_{V_a} \langle |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 \rangle_{V_e}, \quad (5.5)$$

em que o índice V_a se refere aos autovalores e o índice V_e aos autovetores. Os autovalores das matrizes aleatórias são completamente aleatórios. Dessa forma, o conjunto de autovalores $\{E_n\}$ não guarda correlação com o conjunto de autovalores $\{\tilde{E}_m\}$. Podemos, então, fatorar a média realizada sobre eles em duas, uma realizada sobre o primeiro conjunto e outra sobre o segundo conjunto:

$$\langle G_F(s) \rangle_{RMT} = \sum_{n,m} \langle |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 \rangle_{V_e} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} \langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f}, \quad (5.6)$$

em que o índice A_i se refere ao primeiro conjunto e o índice A_f se refere ao segundo conjunto.

O cálculo da média sobre os autovetores não será discutido aqui. Entretanto, já é conhecido que para matrizes aleatórias de dimensão grande, $N_{RMT} \gg 1$, essa média tende ao inverso da dimensão:

$$\langle |\langle \tilde{\psi}_m | \psi_n \rangle|^2 \rangle_{V_e} \approx \frac{1}{N_{RMT}}. \quad (5.7)$$

Com isso, a média da função característica se reduz ao cálculo das médias sobre os autovalores:

$$\langle G_F(s) \rangle_{RMT} = \frac{1}{N_{RMT}} \sum_{n,m} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} \langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f}. \quad (5.8)$$

A média $\langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f}$ sobre o conjunto de autovalores $\{\tilde{E}_m\}$ pode ser calculada pela introdução da distribuição de autovalores:

$$\begin{aligned} \langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{E}_1 \dots d\tilde{E}_m \dots d\tilde{E}_{N_{RMT}} e^{is\tilde{E}_m} P(\tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_m, \dots, \tilde{E}_{N_{RMT}}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{E}_m e^{is\tilde{E}_m} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{E}_1 \dots d\tilde{E}_{m-1} d\tilde{E}_{m+1} \dots d\tilde{E}_{N_{RMT}} P(\tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_m, \dots, \tilde{E}_{N_{RMT}}). \end{aligned} \quad (5.9)$$

A equação (2.34) relaciona a densidade de níveis com a distribuição de autovalores. A partir dela, a segunda integral da segunda igualdade em (5.9) pode ser substituída pela densidade de níveis, de forma a obtermos:

$$\langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f} = \frac{1}{N_{RMT}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{E}_m e^{is\tilde{E}_m} \rho_{N_{RMT}}(\tilde{E}_m), \quad (5.10)$$

Como estamos interessados no limite em que $N_{RMT} \gg 1$, a densidade de níveis pode ser substituída pela lei do semicírculo. Reescrevemos a lei do semicírculo de uma maneira mais adequada:

$$\rho_{N_{RMT} \gg 1}(\tilde{E}_m) = \begin{cases} \frac{2N_{RMT}}{\pi b} \sqrt{1 - \frac{(\tilde{E}_m - \langle \tilde{E} \rangle)^2}{b^2}} & \text{se } |\tilde{E}_m - \langle \tilde{E} \rangle| \leq b \\ 0 & \text{se } |\tilde{E}_m - \langle \tilde{E} \rangle| > b \end{cases} \quad (5.11)$$

A obtenção da última equação foi feita através da substituição de $\lambda_e = \frac{1}{2\sigma_d^2}$ em (4.8) e pela definição do parâmetro $b = \sqrt{2\beta_e N_{RMT} \tilde{\sigma}_d}$.

Substituindo (5.11) em (5.10), obtemos:

$$\langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f} = \frac{2}{\pi b} \int_{\langle \tilde{E} \rangle - b}^{\langle \tilde{E} \rangle + b} d\tilde{E}_m e^{is\tilde{E}_m} \sqrt{1 - \frac{(\tilde{E}_m - \langle \tilde{E} \rangle)^2}{b^2}}. \quad (5.12)$$

Definindo uma nova variável $\tilde{y} = \tilde{E}_m - \langle \tilde{E} \rangle$, obtemos:

$$\begin{aligned} \langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f} &= \frac{2}{\pi b} \int_{-b}^b d\tilde{y} e^{is(\tilde{y} + \langle \tilde{E} \rangle)} \sqrt{1 - \frac{\tilde{y}^2}{b^2}} \\ &= \frac{2}{\pi b} e^{is\langle \tilde{E} \rangle} \int_{-b}^b d\tilde{y} e^{is\tilde{y}} \sqrt{1 - \frac{\tilde{y}^2}{b^2}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Numericamente podemos obter:

$$\int_{-k_1}^{k_1} dx e^{ik_2x} \sqrt{1 - \frac{x^2}{k_1^2}} = \pi \frac{J_1(k_1 k_2)}{k_2}, \quad (5.14)$$

em que $J_1(z)$ é a função de Bessel do primeiro tipo. Portanto, a média sobre o conjunto de autovalores $\{\tilde{E}\}$ fornece o resultado:

$$\begin{aligned} \langle e^{is\tilde{E}_m} \rangle_{A_f} &= \frac{2}{\pi b} e^{is\langle \tilde{E} \rangle} \pi \frac{J_1(bs)}{s} \\ &= 2 e^{is\langle \tilde{E} \rangle} \frac{J_1(bs)}{bs}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Substituindo (5.15) em (5.8), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle G_F(s) \rangle_{RMT} &= \frac{2 e^{is\langle \tilde{E} \rangle}}{N_{RMT}} \sum_{n,m} \frac{J_1(bs)}{bs} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} \\ &= \frac{2 e^{is\langle \tilde{E} \rangle}}{N_{RMT}} \frac{J_1(bs)}{bs} \sum_n \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} \left(\sum_m \right) \\ &= 2 e^{is\langle \tilde{E} \rangle} \frac{J_1(bs)}{bs} \sum_n \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Naturalmente, a média sobre o conjunto $\{E_n\}$ também pode ser fatorada do somatório, já que para calculá-la é necessário integrar sobre todos os autovalores, o que deve fornecer o mesmo resultado para todos eles. Assim, temos:

$$\boxed{\langle G_F(s) \rangle_{RMT} = 2 N_{RMT} e^{is\langle \tilde{E} \rangle} \frac{J_1(bs)}{bs} \left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i}}, \quad (5.17)$$

em que deixamos o índice n para indicar que essa média pode ser realizada em um nível E_n arbitrário.

A média que resta a ser calculada possui um nível de dificuldade muito maior se comparada com as médias calculadas anteriormente. Isso se deve, especificamente, à presença da função de partição no denominador, que depende de todos os autovalores. Até o momento essa média não pôde ser calculada, mas há um limite específico em que seu cálculo se reduz exatamente ao já realizado aqui para o conjunto de autovalores $\{\tilde{E}_n\}$. Esse limite é o de altas temperaturas, em que $T \rightarrow \infty$, o que implica que $\beta = 0$. Ao aplicá-lo, temos:

$$e^{-\beta E_n} \rightarrow 1 \quad (5.18)$$

e, conseqüentemente,

$$\mathcal{Z}(\lambda_i) = \sum_n e^{-\beta E_n} \rightarrow N_{RMT}. \quad (5.19)$$

A média sobre o conjunto $\{E_n\}$ se torna:

$$\left\langle \frac{e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}(\lambda_i)} e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} \rightarrow \frac{1}{N_{RMT}} \left\langle e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i}. \quad (5.20)$$

O cálculo restante a ser feito é exatamente igual ao realizado anteriormente. Dessa forma, obtemos o resultado:

$$\left\langle e^{-isE_n} \right\rangle_{A_i} = 2 e^{-is\langle E \rangle} \frac{J_1(as)}{as}, \quad (5.21)$$

em que definimos um novo parâmetro $a = \sqrt{2\beta_e N_{RMT}} \sigma_d$. Pela substituição das equações (5.20) e (5.21) em (5.17), obtemos a média RMT da função característica para o caso em que $\beta = 0$, que chamamos $\langle G_F(s) \rangle_{RMT}^{\beta=0}$:

$$\boxed{\langle G_F(s) \rangle_{RMT}^{\beta=0} = 4 e^{i(\langle \tilde{E} \rangle - \langle E \rangle)s} \frac{J_1(as)}{as} \frac{J_1(bs)}{bs}}. \quad (5.22)$$

Repetimos aqui que os parâmetros a e b são tais que $a = \sqrt{2N_{RMT}\beta_e} \sigma_d$ e $b = \sqrt{2N_{RMT}\beta_e} \tilde{\sigma}_d$.

O limite $\beta = 0$ é um limite não físico em que o sistema tem tanta energia que pode ocupar todos os níveis com igual probabilidade. Em um sistema com dimensão infinita, como o modelo de Dicke, por exemplo, testar esse limite não é possível. Entretanto, a fórmula encontrada é de bastante utilidade para testarmos os cálculos teóricos e numéricos realizados. Por exemplo, podemos calcular a função característica para matrizes aleatórias geradas numericamente e comparar com a fórmula obtida analiticamente para o caso $\beta = 0$.

Essa comparação é feita nas figuras 5.1 e 5.2 para o mesmo conjunto de parâmetros destacado no capítulo anterior, que repetimos aqui: $\sigma_d = 1.8006679$, $\tilde{\sigma}_d = 1,9302437$, $\langle E \rangle = 143.24643$, $\langle \tilde{E} \rangle = 126,05367$ e $N_{RMT} = 4800$. O acordo visual entre o cálculo numérico e o cálculo analítico é perfeito. Os gráficos 5.3 e 5.4 mostram a diferença entre os resultados, onde vemos oscilações da ordem de 10^{-3} . O desvio quadrático médio encontrado para a parte real é $\text{Re}(DQM) = 4,32 \times 10^{-4}$, e para a parte imaginária é $\text{Im}(DQM) = 4,55 \times 10^{-4}$, o que demonstra quantitativamente a proximidade dos dois resultados. Podemos, portanto, concluir que os cálculos analítico e numérico mostrados nesta dissertação possuem excelente acordo.

É importante salientar que escolher um dentre os ensembles de matrizes aleatórias, $\beta_e = 1, 2$, ou 4 , não interfere no comportamento da função (5.22). Isso é uma consequência direta do fato de a densidade de níveis para os três ensembles possuir exatamente o comportamento de semicírculo no limite assintótico.

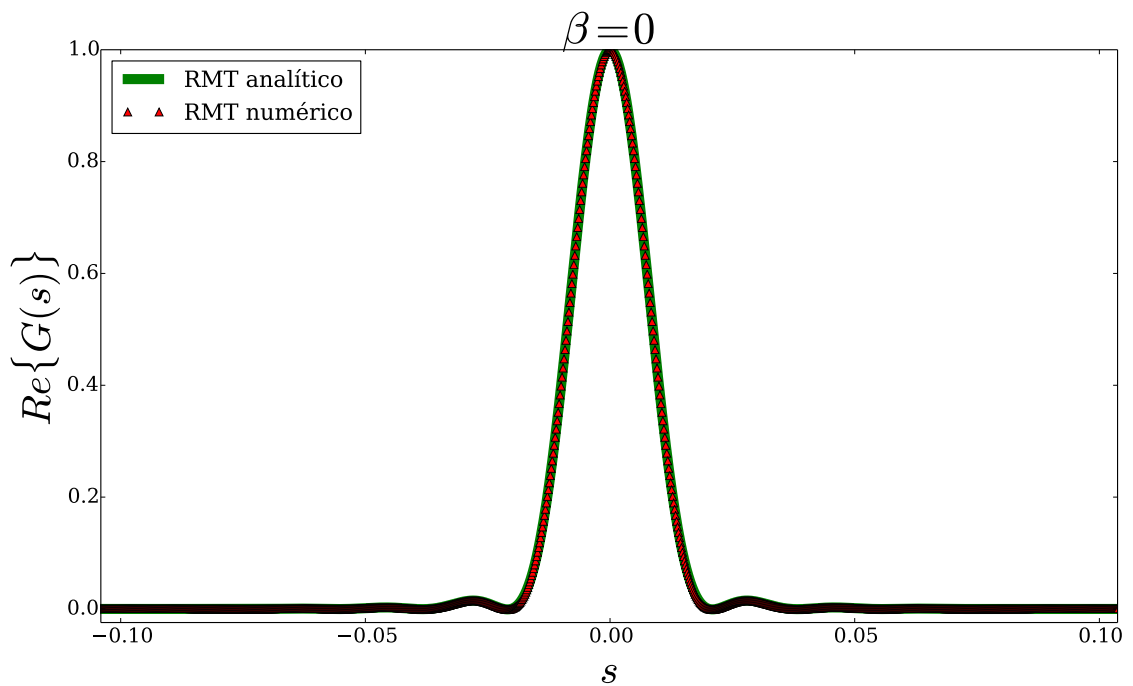


Figura 5.1: Comparação da parte real das funções características obtidas analiticamente e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Re}(DQM) = 4,32 \times 10^{-4}$).

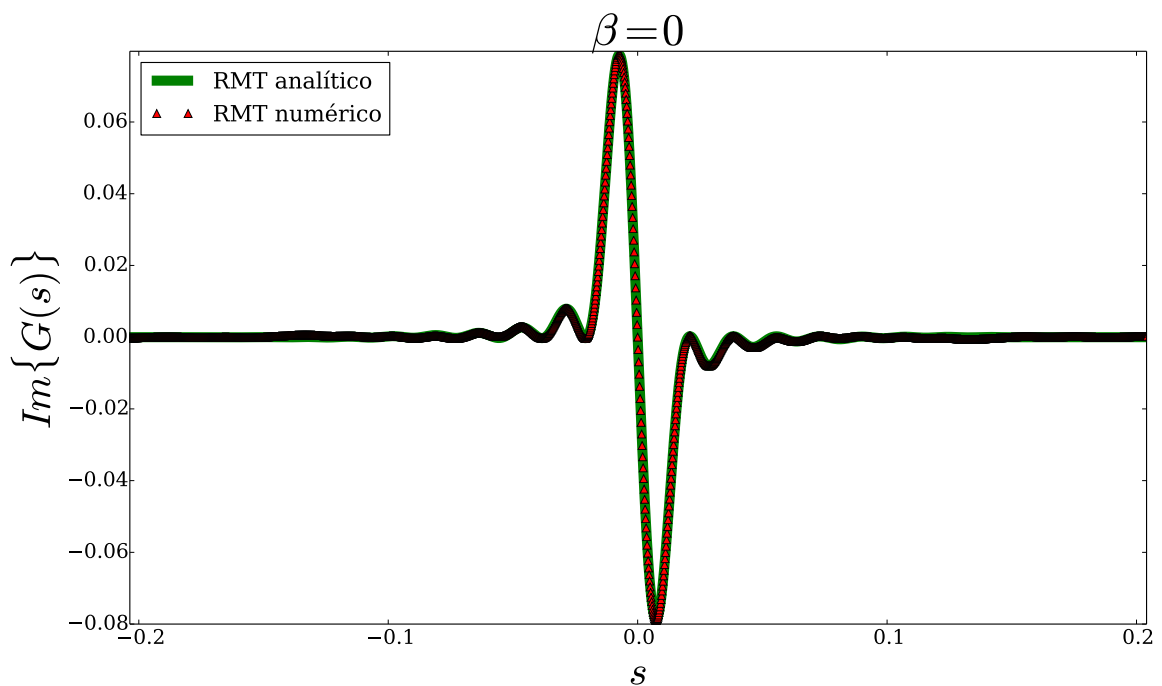


Figura 5.2: Comparação da parte imaginária das funções características obtidas analiticamente e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Im}(DQM) = 4,55 \times 10^{-4}$).

A impossibilidade, até o momento, de se obter uma fórmula analítica fechada para a equação (5.17) faz com que os cálculos numéricos via RMT sejam imprescindíveis para a continuidade do trabalho.

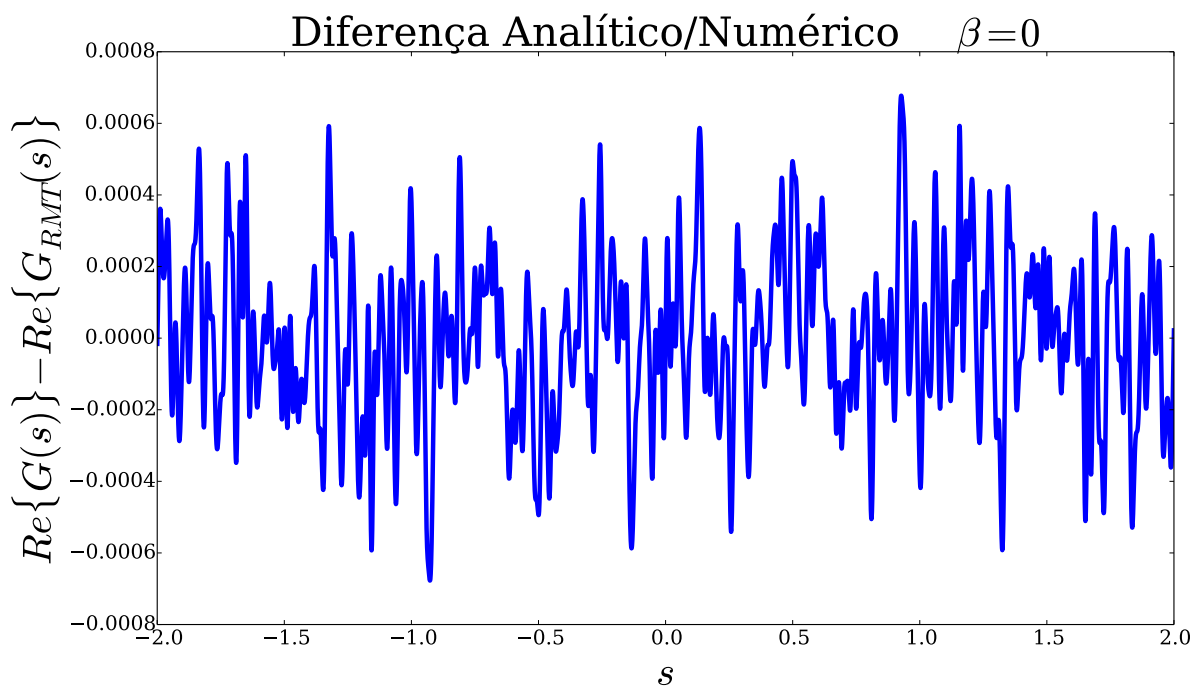


Figura 5.3: Diferença entre as partes reais da função característica RMT analítica e da função característica RMT numérica

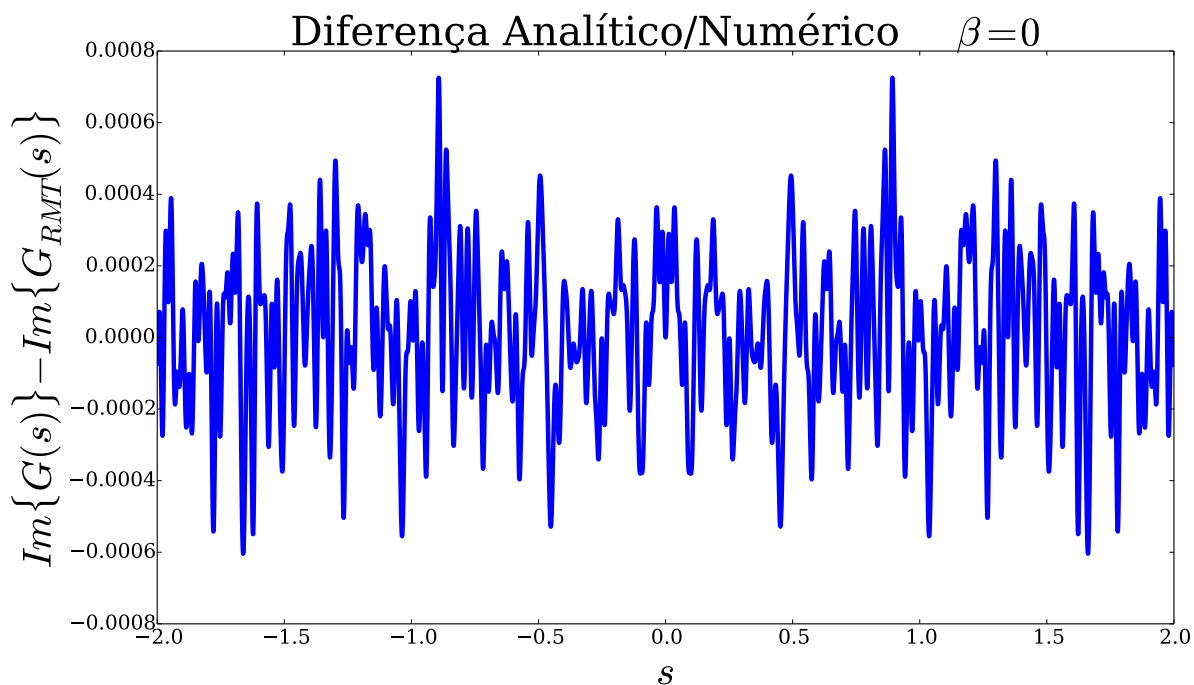


Figura 5.4: Diferença entre as partes imaginárias da função característica RMT analítica e da função característica RMT numérica

5.2 Resultados obtidos via abordagem numérica

Calculamos a função característica do trabalho para uma única realização RMT a partir dos mesmos parâmetros já indicados e a comparamos com o obtido para o modelo de Dicke associado. Numericamente podemos testar os resultados para valores diferentes de zero para o inverso da temperatura. Para os cálculos mostrados utilizamos $\beta = 10$. Ao realizarmos esse cálculo, substituímos os *overlaps* do sistema por $\frac{1}{N}$. Fizemos isso com base no cálculo analítico apresentado anteriormente. Dessa forma, estamos fazendo um estudo apenas dos autovalores do sistema, deixando os autovetores de fora.

As figuras 5.5 e 5.6 fazem a comparação visual dos resultados, mostrando um comportamento oscilatório bastante parecido entre as duas curvas. As figuras 5.7 e 5.8 mostram a diferença entre as partes reais e entre as partes imaginárias, respectivamente, fornecendo uma diferença máxima da ordem de 10^{-1} , mas oscilando na maior parte do intervalo em uma ordem de 10^{-2} . Quantitativamente, calculamos o desvio quadrático médio, que fornece $\text{Re}(DQM) = 5,097 \times 10^{-2}$ para as partes reais e $\text{Im}(DQM) = 5,07 \times 10^{-2}$ para as partes imaginárias.

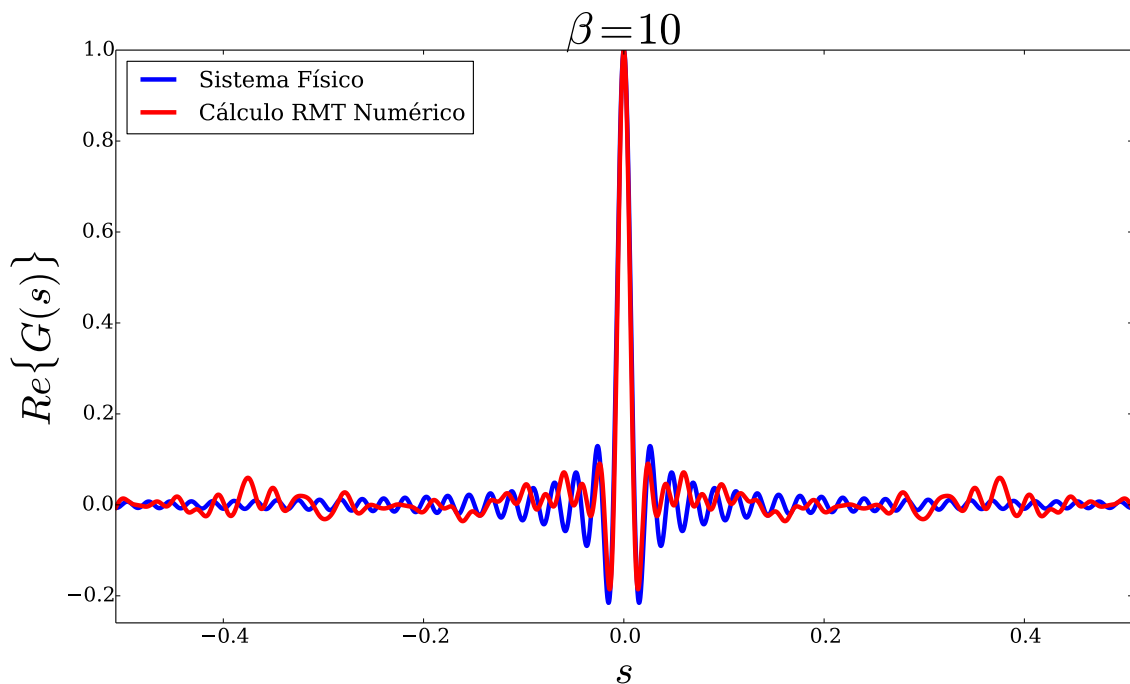


Figura 5.5: Comparação da parte real das funções características obtidas a partir do sistema e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Re}(DQM) = 5,097 \times 10^{-2}$).

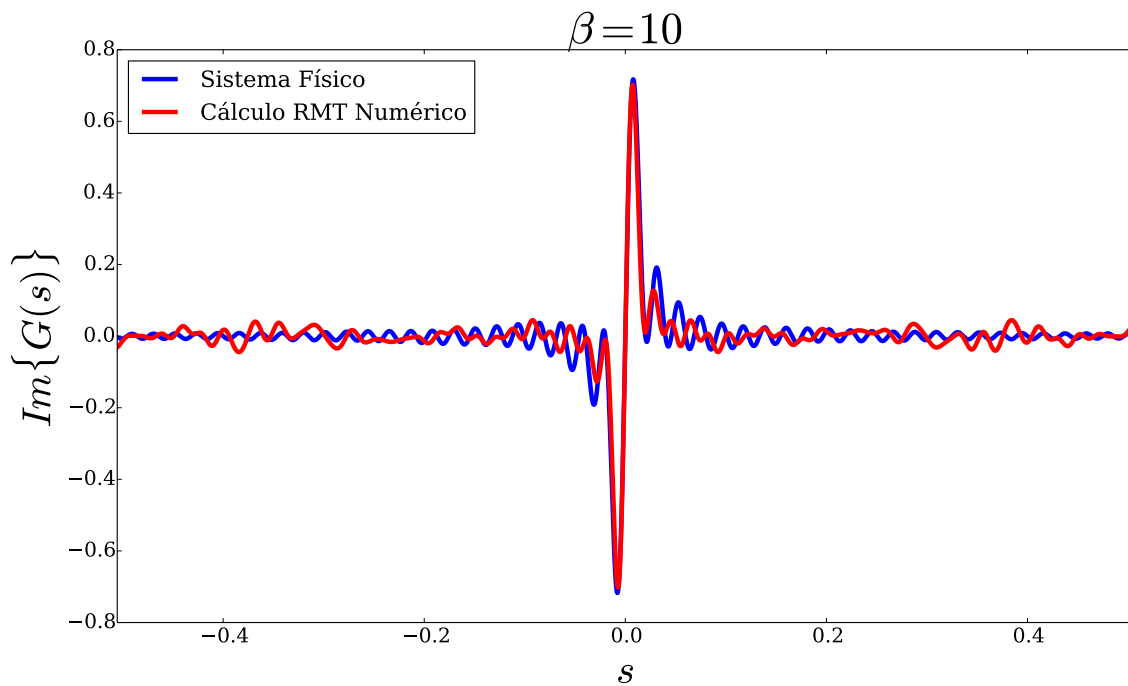


Figura 5.6: Comparação da parte imaginária das funções características obtidas a partir do sistema e a partir de matrizes geradas aleatoriamente ($\text{Im}(DQM) = 5,07 \times 10^{-2}$).

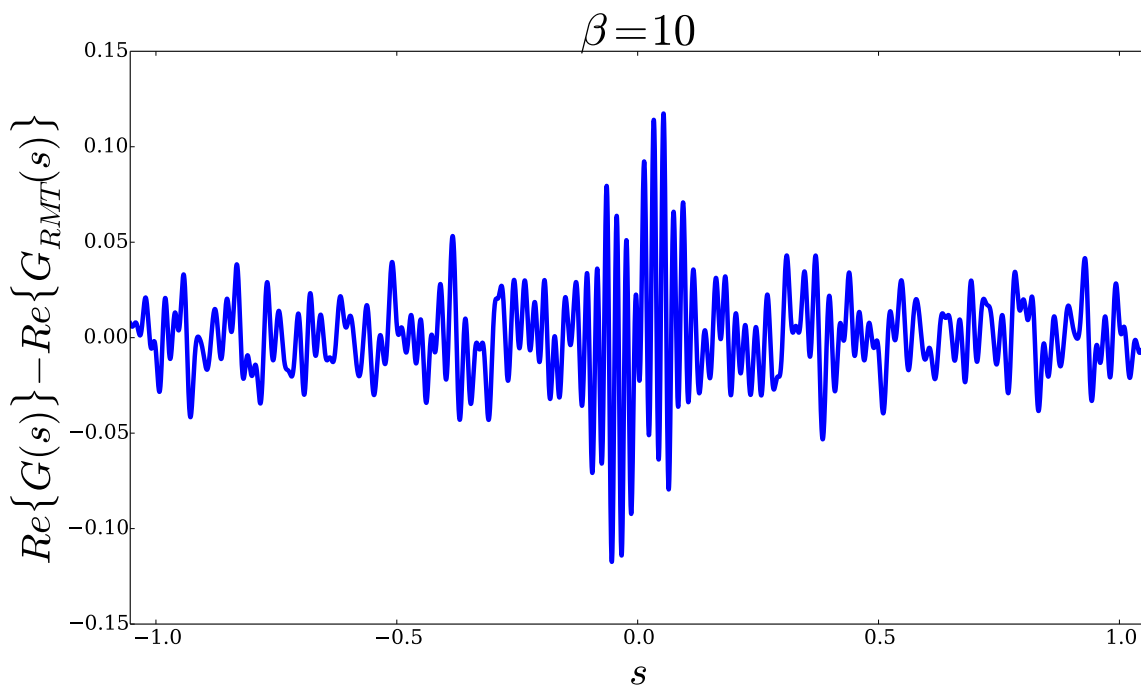


Figura 5.7: Diferença entre as partes reais da função característica do sistema e da função característica RMT

O acordo qualitativo das curvas obtidas é muito bom, sugerindo fortemente que a RMT é capaz de prever o comportamento da estatística de trabalho de sistemas caóticos submetidos a um quench. O mesmo também é sugerido pelo acordo quantitativo.

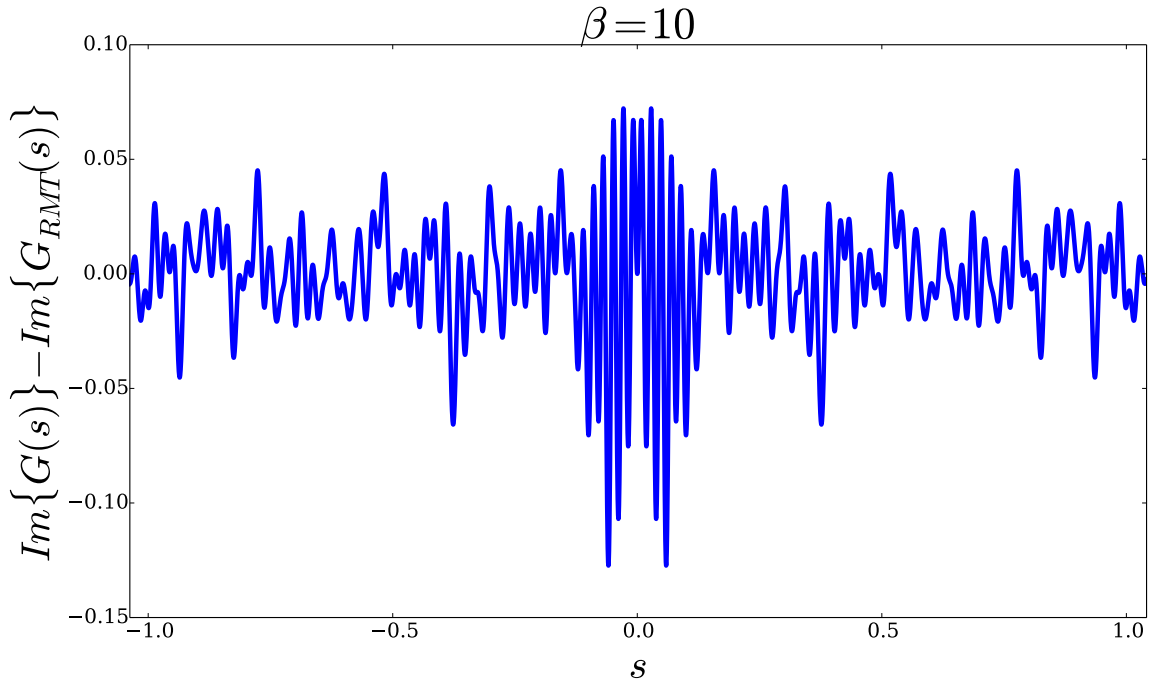


Figura 5.8: Diferença entre as partes imaginárias da função característica do sistema e da função característica RMT

5.3 Possíveis explicações para os desvios encontrados

Os cálculos aqui realizados comparam as estatísticas de trabalho obtidas a partir de um modelo físico real, o modelo de Dicke, com a estatística de trabalho obtida de matrizes aleatórias, seguindo a receita fornecida pela RMT. No entanto, sistemas físico caóticos seguem os resultados da RMT apenas de maneira aproximada.

Por exemplo, matrizes aleatórias obedecem à lei do semicírculo no limite de grandes dimensões. Nosso sistema obedece apenas aproximadamente à essa lei, principalmente quando olhamos para o começo do espectro. A própria fórmula de Wigner-Dyson também é uma aproximação. Tais fatos podem gerar discrepâncias nos resultados.

Dentre as hipóteses feitas para a realização dos cálculos, a determinação da dimensão das matrizes aleatórias a serem utilizadas é um tanto quanto arbitrária: escolhemos comparar a largura da densidade de níveis do sistema com a lei do semicírculo subjacente. É possível que essa maneira não seja a mais eficiente ou até mesmo a mais correta, o que também pode ter gerado desvios.

Uma última questão que pode ter causado os desvios encontrados vem da definição de trabalho:

$$W_{nm} = \tilde{E}_m - E_n . \quad (5.23)$$

W_{nm} é a diferença entre níveis dos dois espectros, podendo se referir a níveis no começo, meio ou fim dos mesmos. Em geral, níveis nas bordas dos espectros de sistemas físicos

reais caóticos não obedecem exatamente ao previsto pela RMT, apresentando desvios. Notamos que as discrepâncias de maior ordem ocorrem exatamente para valores menores do parâmetro s , o que é equivalente à região em que o trabalho é maior em módulo. Nessa faixa para o trabalho, necessariamente, foram utilizados autovalores do final do espectro. Ou seja, os resultados aqui mostrados refletem exatamente o esperado pela aplicação da RMT.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

O estudo aqui realizado busca encontrar uma universalidade para o comportamento da estatística de trabalho em sistemas quânticos caóticos. Para tanto, fizemos uso da RMT, uma teoria já reconhecidamente capaz de descrever comportamentos estatísticos do espectro de sistemas quânticos caóticos. Para tanto ela faz uso apenas das simetrias obedecidas pelo hamiltoniano do sistema.

Para que se possa encontrar tal universalidade, primeiro devemos entender como aplicar a RMT em cálculos analíticos e numéricos. Depois, é necessário comparar os resultados obtidos da teoria com resultados obtidos através de um sistema físico real. Para tanto, escolhemos o modelo de Dicke, cuja dinâmica caótica já foi reportada na literatura.

A estatística de trabalho de um dado processo realizado sobre um sistema é descrita pela função distribuição de trabalho ou por sua transformada de Fourier, chamada função característica do trabalho. Nos nossos cálculos, preferimos utilizar a função característica, pois a mesma é facilmente graficada e pode ser obtida mais facilmente em experimentos.

Os resultados obtidos sugerem fortemente que podemos utilizar a RMT para prever o comportamento da estatística de trabalho em sistemas caóticos. Há, de fato, discrepâncias quando comparamos os resultados do sistema físico com os resultados do cálculo RMT numérico. Entretanto, tal discrepância é realmente muito pequena se levarmos em conta a generalidade da RMT e, também, dos cálculos aqui realizados. Os cálculos RMT requerem informações bastante genéricas sobre o sistema e fornecem um comportamento qualitativo muito bom.

Muitas são as possibilidades de continuidade deste trabalho. A primeira é a busca de um outro sistema quântico que apresente dinâmica caótica, mas que seja finito. Esses sistemas já foram reportados na literatura [15] e constituem uma excelente possibilidade para se testar a fórmula analítica encontrada no limite de altas temperaturas.

Devemos, também, tentar generalizar a fórmula analítica para qualquer valor de temperatura. Em especial, essa tarefa pode ser facilitada se conseguirmos mostrar que a distribuição de trabalho possui uma propriedade parecida com a distribuição de espaçamento de níveis: o comportamento da estatística de trabalho de sistemas com dimensão arbitrária pode ser descrito por uma fórmula obtida via RMT em sistemas 2×2 ? Em caso de resposta positiva, teríamos o equivalente do *Wigner Surmise* para a distribuição de trabalho. Em caso de resposta negativa, teremos que buscar alguma maneira de resolver a média sobre os autovalores não resolvida até então.

Outra possibilidade é investigar a estatística de trabalho para processos unitários gerais utilizando a RMT. Há uma parte da RMT que foi desenvolvida para lidar com matrizes unitárias, o que gerou os ensembles circulares. Os ensembles circulares também são três, cada um deles associado aos tipos de simetria obedecidas pela matriz que representa o hamiltoniano. Com o uso desses ensembles circulares, talvez seja possível obter uma teoria em que se consiga descrever a estatística de trabalho para qualquer processo unitário escolhido, generalizando, inclusive, os resultados aqui obtidos para o *quench* súbito.

Por fim, podemos investigar se a RMT pode ser utilizada para prever o comportamento de grandezas termodinâmicas médias que possam ser obtidas a partir da distribuição de trabalho. Em especial, a produção de entropia possui grande interesse, pois está intimamente relacionada com a irreversibilidade dos processos termodinâmicos.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Alguns resultados bem conhecidos da termodinâmica clássica possuem generalizações na termodinâmica estocástica. Essas generalizações foram obtidas no capítulo 1 desta dissertação. Este apêndice visa fornecer uma revisão breve dos resultados conhecidos da termodinâmica clássica, para que o paralelismo entre as duas teorias esteja completo.

Termodinâmica clássica

Inicialmente, devemos mostrar a convenção de sinais adotada para o trânsito de energia no sistema físico. A primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como:

$$\boxed{\Delta U = Q + W}, \quad (1)$$

em que ΔU é a variação da energia interna do sistema e Q e W são, respectivamente, energia em forma de calor e trabalho trocados entre o sistema e o meio exterior. A convenção de sinal é tal que $Q > 0$ e $W > 0$ se o calor e o trabalho forem fornecidos do meio exterior para o sistema. Em forma diferencial, temos:

$$\boxed{dU = \bar{d}Q + \bar{d}W}, \quad (2)$$

em que \bar{d} indica uma diferencial inexata. O fato de as diferenciais de Q e W serem inexatas implica que tanto W quanto Q são variáveis de processo. O valor das variáveis de processo depende do caminho tomado. Em contrapartida, a energia interna U é uma variável, ou função, de estado, dependendo apenas dos estados inicial e final em questão.

Consideremos que um sistema termodinâmico é submetido a um processo reversível. O calor Q é uma variável de processo, mas se dividirmos $\bar{d}Q$ pela temperatura T (ou por uma função contínua $T(\theta)$, em que θ é uma temperatura empírica), obtemos uma diferencial exata:

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T}, \quad (3)$$

em que S é a função de estado chamada entropia. Dizemos, então, que a temperatura é o

fator integrante do calor. Integrando (3) entre dois estados de equilíbrio, A e B ,

$$\Delta S_{rev} = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (4)$$

Consideremos agora que realizamos um processo irreversível. Então, generalizamos (4) para:

$$\boxed{\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}}. \quad (5)$$

Podemos, portanto, separar a variação de entropia em um processo irreversível em duas partes: uma referente ao caso reversível, $\Delta S_{rev} = \frac{dQ}{T}$, e um acréscimo Σ decorrente da não reversibilidade do processo, de forma que:

$$\Delta S = \Delta S_{rev} + \Sigma. \quad (6)$$

Obtemos a partir de (6) a chamada desigualdade de Clausius:

$$\boxed{\Sigma \geq 0}. \quad (7)$$

A desigualdade de Clausius é considerada uma formulação da segunda lei da termodinâmica. Ela é saturada se o processo em questão for reversível. Uma consequência direta dela é que a entropia de um sistema completamente isolado só pode aumentar. Podemos ver isso mais facilmente a partir de (5). Em um sistema isolado não há troca de energia em forma de calor, de forma que temos $dQ = 0$. Obtemos, então:

$$S(B) \geq S(A). \quad (8)$$

Entendemos dessa desigualdade que o estado de máxima entropia de um sistema isolado é seu estado mais estável. Uma vez estando nesse estado, o sistema só sairá dele se houver interferência externa.

Suponhamos agora que estejamos realizando um processo termodinâmico isotérmico, ou seja, um processo em que a temperatura é mantida constante, podendo ele ser reversível ou não. A partir de (5), temos:

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T}. \quad (9)$$

Obtemos, portanto:

$$T\Delta S \geq Q. \quad (10)$$

Substituindo Q a partir de (1) em (10),

$$T\Delta S \geq \Delta U - W, \quad (11)$$

de onde concluímos que

$$\boxed{W \geq \Delta F}, \quad (12)$$

em que definimos $F = U - TS$. A grandeza F é chamada energia livre de Helmholtz. A desigualdade (12) pode ser considerada uma formulação da segunda lei da termodinâmica para processos isotérmicos. Ela nos apresenta um ponto de saturação para o trabalho isotérmico realizado sobre o sistema.

APÊNDICE B

Uma demonstração da desigualdade de Jensen

Sejam f e X uma função convexa e uma variável aleatória, respectivamente. Então vale a desigualdade de Jensen:

$$\langle f(X) \rangle \geq f(\langle X \rangle). \quad (13)$$

Para demonstrá-la, vamos partir da definição de função convexa. Uma função f é dita convexa se satisfaz:

$$f(x) \geq f(a) + (x - a)f'(a), \quad (14)$$

em que $x, a \in \chi$, sendo χ o alfabeto da variável aleatória discreta X , ou seja, χ é o conjunto de eventos que podem ser atribuídos a X . Trocando x por $g(x)$, sendo g uma função qualquer, ainda temos válida:

$$f(g(x)) \geq f(a) + (g(x) - a)f'(a), \quad (15)$$

Multiplicando os dois lados da desigualdade por $p(x)$, a probabilidade de ocorrência do evento x , e somando sobre todos os eventos, ficamos com:

$$\begin{aligned} \sum_{x \in \chi} f(g(x))p(x) &= \langle f(g(x)) \rangle \geq \sum_{x \in \chi} f(a)p(x) + \sum_{x \in \chi} f'(a)g(x)p(x) - \sum_{x \in \chi} f'(a)a p(x) \\ &= f(a) + (\langle g(x) \rangle - a)f'(a). \end{aligned} \quad (16)$$

Escolhendo $a = \langle g(x) \rangle$, temos:

$$\langle f(g(x)) \rangle \geq f(\langle g(x) \rangle). \quad (17)$$

No caso em que $g(x) = x$,

$$\langle f(x) \rangle \geq f(\langle x \rangle), \quad (18)$$

que é a desigualdade de Jensen.

APÊNDICE C

Uma demonstração do teorema de Jarzynski no caso clássico

Os teoremas de flutuação discutidos nesta dissertação foram demonstrados inicialmente para sistemas cuja dinâmica é regida pela mecânica clássica. Há mais de uma maneira já conhecida de demonstrar o teorema de Jarzynski ao considerarmos um sistema clássico pequeno. Neste apêndice fazemos uma delas, que é baseada no formalismo de Hamilton da mecânica clássica.

Preparamos o sistema em um estado de equilíbrio com um reservatório térmico. Seus microestados são variáveis aleatórias da forma:

$$p_\lambda^{eq}(x) = \frac{e^{-\beta H(x;\lambda)}}{\mathcal{Z}(\lambda)}, \quad (19)$$

em que $x = (\vec{q}, \vec{p})$ denota um ponto no espaço de fase do sistema, λ é um grau de liberdade que pode ser controlado externamente e $H(x; \lambda)$ é a função hamiltoniana do sistema, que fornece sua energia interna e fornece a evolução temporal via equações de Hamilton:

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}} \quad (20)$$

$\mathcal{Z}(\lambda)$ é a função de partição:

$$\mathcal{Z}(\lambda) = \int dx e^{-\beta H}. \quad (21)$$

Após o sistema se equilibrar com o reservatório, retiramos o contato térmico e realizamos um dado processo termodinâmico variando o parâmetro λ , que é o parâmetro de trabalho. Durante todo o processo, consideramos que o sistema está isolado do meio externo, de forma que não há trocas energia em forma de calor. O processo termodinâmico leva o sistema de uma situação A em que $\lambda_0 = \lambda_A$, até uma situação B em que $\lambda_\tau = \lambda_B$, em que τ é a duração do processo em questão.

Em uma realização do processo o sistema evolui temporalmente devido à mudança no parâmetro λ . Como o sistema está isolado, o trabalho realizado sobre o sistema devido ao processo é dado pela variação da energia interna:

$$W(x_0) = H(x_\tau(x_0); \lambda_B) - H(x_0; \lambda_0) , \quad (22)$$

que nada mais é do que a primeira lei da termodinâmica ao considerarmos que não há calor envolvido no processo. As condições finais da trajetória no espaço de fase do sistema iniciada em x_0 são representadas por $x_\tau(x_0)$.

Façamos a média $\langle e^{-\beta W(x_0)} \rangle$ sobre o ensemble de microestados iniciais geradas pela condição de equilíbrio térmico inicial:

$$\langle e^{-\beta W(x_0)} \rangle = \int dx_0 p_{\lambda_A}^{eq} e^{-\beta W(x_0)} . \quad (23)$$

Substituindo as equações (19) e (22) na média, obtemos:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_A)} \int dx_0 e^{-\beta H(x_\tau(x_0); \lambda_B)} . \quad (24)$$

Fazemos uma mudança de variável:

$$dx_\tau = \left| \frac{\partial x_\tau}{\partial x_0} \right| dx_0 , \quad (25)$$

em que $\left| \frac{\partial x_\tau}{\partial x_0} \right|$ é o Jacobiano associado à transformação de variáveis. A integral se torna, então:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_A)} \int dx_\tau \left| \frac{\partial x_\tau}{\partial x_0} \right|^{-1} e^{-\beta H(x_\tau(x_0); \lambda_B)} . \quad (26)$$

Ao evoluirmos uma célula no espaço de fase contendo x_0 através das equações de Hamilton até outra célula contendo x_τ , então o Jacobiano é a razão entre os volumes das células. Pelo teorema de Liouville, a razão entre esses volumes deve ser unitária. Portanto, temos:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda_A)} \int dx_\tau e^{-\beta H(x_\tau(x_0); \lambda_B)} = \frac{\mathcal{Z}(\lambda_B)}{\mathcal{Z}(\lambda_A)} = e^{-\beta \Delta F} , \quad (27)$$

que é o teorema de Jarzynski.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EMARY, C.; BRANDES, T. Chaos and the quantum phase transition in the dicke model. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 67, p. 066203, Jun 2003. Citado 6 vezes nas páginas [xi](#), [3](#), [31](#), [34](#), [35](#) e [36](#).
- [2] CALLEN, H. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. [S.l.]: Wiley, 1985. ISBN 9780471862567. Citado 2 vezes nas páginas [1](#) e [12](#).
- [3] FERMI, E. **Thermodynamics**. [S.l.]: Dover Publications, 1956. (Dover books in physics and mathematical physics). ISBN 9780486603612. Citado na página [1](#).
- [4] JOU DAVID, C.-V. J.; LEBON, G. **Understanding Non-equilibrium Thermodynamics**. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN 9783540752517. Citado na página [2](#).
- [5] SEIFERT, U. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. **Reports on Progress in Physics**, v. 75, n. 12, p. 126001, 2012. Citado na página [2](#).
- [6] JARZYNSKI, C. Nonequilibrium equality for free energy differences. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 78, p. 2690–2693, Apr 1997. Citado 3 vezes nas páginas [2](#), [5](#) e [17](#).
- [7] CROOKS, G. E. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 60, p. 2721–2726, Sep 1999. Citado 2 vezes nas páginas [2](#) e [5](#).
- [8] CAMPISI, M.; HÄNGGI, P.; TALKNER, P. *Colloquium* : Quantum fluctuation relations: Foundations and applications. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 83, p. 771–791, Jul 2011. Citado 3 vezes nas páginas [2](#), [6](#) e [10](#).
- [9] COLLIN, D. et al. Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 437, n. 7056, p. 231–234, set. 2005. ISSN 0028-0836. Citado na página [2](#).
- [10] HAAKE, F. Book. **Quantum signatures of chaos**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin ; New York, 1991. xv, 242 p. : p. ISBN 0387531440 3540531440. Citado 2 vezes nas páginas [2](#) e [22](#).
- [11] MEHTA, M. L. **Random Matrices**. 3rd. ed. [S.l.]: Elsevier, 2004. ISBN 0120884097. Citado 4 vezes nas páginas [3](#), [23](#), [27](#) e [29](#).
- [12] GUHR, T.; MÜLLER-GROELING, A.; WEIDENMÜLLER, H. A. Random-matrix theories in quantum physics: common concepts. **Physics Reports**, v. 299, n. 4–6, p. 189 – 425, 1998. Citado 3 vezes nas páginas [3](#), [21](#) e [22](#).

- [13] WIGNER, E. P. On the statistical distribution of the widths and spacings of nuclear resonance levels. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 47, p. 790–798, 10 1951. ISSN 1469-8064. Citado na página 3.
- [14] BOHIGAS, O.; GIANNONI, M. J.; SCHMIT, C. Characterization of chaotic quantum spectra and universality of level fluctuation laws. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 52, p. 1–4, Jan 1984. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 29.
- [15] GUBIN, A.; SANTOS, L. F. Quantum chaos: An introduction via chains of interacting spins 1/2. **American Journal of Physics**, v. 80, n. 3, p. 246–251, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 55.
- [16] DICKE, R. H. Coherence in spontaneous radiation processes. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 93, p. 99–110, Jan 1954. Citado 3 vezes nas páginas 3, 31 e 33.
- [17] PARAAN, F. N. C.; SILVA, A. Quantum quenches in the dicke model: Statistics of the work done and of other observables. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 80, p. 061130, Dec 2009. Citado 3 vezes nas páginas 3, 19 e 31.
- [18] EMARY, C.; BRANDES, T. Quantum chaos triggered by precursors of a quantum phase transition: The dicke model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 90, p. 044101, Jan 2003. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 31.
- [19] TASAKI, H. Jarzynski relations for quantum systems and some applications. eprint **arXiv:cond-mat/0009244**, set. 2000. Citado na página 5.
- [20] CAMPISI, M.; TALKNER, P.; HÄNGGI, P. Quantum bochkov–kuzovlev work fluctuation theorems. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 369, n. 1935, p. 291–306, 2010. Citado na página 6.
- [21] SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. [S.l.]: Addison-Wesley, 2011. ISBN 9780805382914. Citado 3 vezes nas páginas 10, 22 e 35.
- [22] MAZZOLA, L.; CHIARA, G. D.; PATERNOSTRO, M. Measuring the characteristic function of the work distribution. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 110, p. 230602, Jun 2013. Citado na página 11.
- [23] TALARICO, M. A. A. et al. Work distribution in a photonic system. **ArXiv e-prints**, abr. 2016. Citado na página 11.
- [24] DORNER, R. et al. Extracting quantum work statistics and fluctuation theorems by single-qubit interferometry. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 110, p. 230601, Jun 2013. Citado na página 11.
- [25] CALLEN, H. B.; WELTON, T. A. Irreversibility and generalized noise. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 83, p. 34–40, Jul 1951. Citado na página 12.
- [26] KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957. Citado na página 12.

- [27] GIBBS, J. **Elementary Principles in Statistical Mechanics**. [S.l.]: Scribner's, 1902. Citado na página 13.
- [28] DEFFNER, S.; LUTZ, E. Nonequilibrium entropy production for open quantum systems. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 107, p. 140404, Sep 2011. Citado na página 16.
- [29] COVER, T. M.; THOMAS, J. A. **Elements of Information Theory (Wiley Series in Telecommunications and Signal Processing)**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2006. ISBN 0471241954. Citado na página 17.
- [30] NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. **Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition**. 10th. ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2011. ISBN 1107002176, 9781107002173. Citado na página 17.
- [31] DEFFNER, S.; LUTZ, E. Generalized clausius inequality for nonequilibrium quantum processes. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 105, p. 170402, Oct 2010. Citado na página 18.
- [32] DORNER, R. et al. Emergent thermodynamics in a quenched quantum many-body system. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 109, p. 160601, Oct 2012. Citado na página 19.
- [33] FUSCO, L. et al. Assessing the nonequilibrium thermodynamics in a quenched quantum many-body system via single projective measurements. **Phys. Rev. X**, American Physical Society, v. 4, p. 031029, Aug 2014. Citado na página 19.
- [34] SCULLY, M.; ZUBAIRY, M. **Quantum Optics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997. ISBN 9780521435956. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 33.
- [35] MILONNI, P. W.; ACKERHALT, J. R.; GALBRAITH, H. W. Chaos in the semiclassical n -atom jaynes-cummings model: Failure of the rotating-wave approximation. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 50, p. 966–969, Mar 1983. Citado na página 35.
- [36] FURUYA, K.; NEMES, M. C.; PELLEGRINO, G. Q. Quantum dynamical manifestation of chaotic behavior in the process of entanglement. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 80, p. 5524–5527, Jun 1998. Citado na página 35.
- [37] RESSAYRE, E.; TALLET, A. Holstein-primakoff transformation for the study of cooperative emission of radiation. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 11, p. 981–988, Mar 1975. Citado na página 35.