

Um convite à Termodinâmica Quântica

An invitation to Quantum Thermodynamics

Maria Eduarda Reichmann Filippetto¹, Ana Cristina Sprotte Costa¹, Krissia Zawadzki^{*2}

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física, Curitiba, PR, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

Recebido em 29 de agosto de 2025. Revisado em 24 de outubro de 2025. Aceito em 27 de outubro de 2025.

A Termodinâmica foi consolidada durante a Revolução Industrial, estabelecendo um arcabouço teórico e prático para descrever como energia pode ser transformada e utilizada. Com o surgimento da Teoria da Informação, ocorreu uma das primeiras associações entre informação e energia, fazendo com que diversos conceitos termodinâmicos fossem revisitados sob essa perspectiva. A Termodinâmica Quântica emerge, então, da necessidade de descrever essas trocas energéticas em sistemas governados pelas leis da Mecânica Quântica. A segunda revolução quântica impulsiona esse cenário em que as tecnologias vem sendo cada vez mais miniaturizadas e faz-se necessário compreender o papel das leis quânticas para um funcionamento otimizado. Neste artigo, revisitamos as ideias que deram origem à Termodinâmica Quântica e apresentamos uma introdução às suas bases teóricas. Discutimos as definições de trabalho, calor e entropia em sistemas quânticos, reinterpretando a primeira e a segunda lei nesse contexto, e ilustramos esses conceitos através do exemplo de um sistema composto por um único qubit. Exploramos também como recursos quânticos podem oferecer vantagens termodinâmicas. Na sequência, abordamos duas aplicações centrais: máquinas térmicas e baterias quânticas, discutindo seus modelos teóricos e as respectivas implementações experimentais. Concluimos destacando os desafios atuais e os possíveis avanços dessa área que encontra-se em rápida ascensão. Esperamos oferecer uma breve introdução ao tema a estudantes de graduação e pós-graduação em ciências exatas.

Palavras-chave: Informação quântica; termodinâmica quântica; tecnologias quânticas.

Thermodynamics consolidated itself during the Industrial Revolution, establishing a theoretical and practical framework to describe how energy can be transformed and used. The advent of Information Theory drew one of the first connections between information and energy, leading to the reformulation of several thermodynamic concepts from this perspective. Quantum Thermodynamics then emerges from the need to describe energy exchanges in systems governed by the laws of Quantum Mechanics. The second quantum revolution further drives this scenario, in which technologies are increasingly miniaturized, making it essential to understand the role of quantum laws for optimized devices. In this article, we revisit the ideas that gave rise to Quantum Thermodynamics and present an introduction to its theoretical foundations. We discuss the definitions of work, heat, and entropy in quantum systems, reinterpret the first and second laws in this context, and illustrate these concepts through the example of a single-qubit system. We also explore how quantum resources can provide thermodynamic advantages. Next, we address two central applications: thermal machines and quantum batteries, discussing their theoretical models and experimental implementations. We conclude by highlighting the current challenges and the potential advances in this rapidly growing field. Our aim is to offer a concise introduction to the field for undergraduate and graduate students from different STEM backgrounds.

Keywords: Quantum information; quantum thermodynamics; quantum technologies.

1. Termodinâmica: Da Revolução Industrial à Revolução Quântica

Dentre todas as teorias físicas desenvolvidas até os dias atuais, a Termodinâmica é, sem dúvidas, uma das mais bem sucedidas. Até mesmo Albert Einstein, em um ensaio escrito em 1949, comentou sobre a universalidade e seu caráter fundamental: “É a única teoria física de conteúdo universal, sobre a qual estou convencido de que, dentro do âmbito da aplicabilidade de seus conceitos

básicos, nunca será derrubada”¹ [1]. Mas para poder compreender o porquê desse êxito é necessário entender como e de onde surge a Termodinâmica, e para isso precisamos retornar à segunda metade do século XVIII.

A Revolução Industrial teve início por volta de 1760, na Inglaterra, se alastrando por diversos países do hemisfério norte. Ela foi caracterizada por transformações sociais, econômicas e tecnológicas, tendo como principal destaque a transição das manufaturas para maquinofaturas como meio de produção [2]. A máquina a

*Endereço de correspondência: krissia@ifsc.usp.br

Editor-Chefe: Marcello Ferreira

¹ Tradução livre de “*It is 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.*”.

vapor foi desenvolvida nessa época e sua primeira versão, desenvolvida por Thomas Savery [3], foi utilizada para retirar água acumulada das minas de carvão. O vapor proveniente da água aquecida em uma caldeira adentrava em uma câmara que, por sua vez, era resfriada por aspersão, fazendo com que o vapor condensasse e criasse um vácuo, utilizado para puxar a água. Esse motor foi aprimorado diversas vezes e usado não somente nas minas de carvão, mas também em fábricas do setor têxtil, na criação de locomotivas, no setor naval e dentre outros.

Foi nesse contexto [4] que, buscando otimizar essas máquinas cada vez mais, surgiu a Termodinâmica: uma teoria fenomenológica que descreve o comportamento típico de sistemas macroscópicos como gases e líquidos. Um de seus principais precursores foi o físico, matemático e engenheiro mecânico francês Sadi Carnot. Há rumores de que o interesse de Carnot em máquinas a vapor foi fomentado pela necessidade de aprimorar armas de fogo, que julgou serem não eficientes e responsáveis pela derrota da França nas Guerras Napoleônicas. Independentemente da motivação, o engenheiro francês e seus contemporâneos buscaram desenvolver dispositivos capazes de converter calor em energia para produzir trabalho mecânico [5].

Dos projetos iniciais de engenharia, a Termodinâmica consolidou-se como o arcabouço teórico para compreender a conversão de energia, descrever como calor pode ser convertido em trabalho útil, e ainda fornecer limites para a eficiência nesse processo de conversão [6].

Existem quatro axiomas que compõem a estrutura dessa teoria, também conhecidos como Leis da Termodinâmica [6]:

- Lei Zero: se um corpo A está em equilíbrio térmico com um corpo B, que por sua vez está em equilíbrio térmico com um corpo C, então os corpos A e C estão em equilíbrio térmico entre si;

O estabelecimento do equilíbrio térmico entre dois corpos permite definir um protocolo de medição de temperatura e, portanto, um termômetro.

- 1ª Lei: a variação da energia interna ΔU de um sistema pode ser descrita em termos do trabalho W realizado sobre o sistema e o calor Q absorvido por ele:

$$\Delta U = W + Q; \quad (1)$$

Calor e trabalho são funções de caminho, e não de estado, uma vez que não dependem apenas do estado final e inicial do sistema em transformação. A soma, porém produz a função de estado U .

- 2ª Lei: a variação de entropia de um sistema fechado sempre cresce monotonicamente:

$$\Delta S \geq 0. \quad (2)$$

Note que partes do sistema isolado podem ter variação negativa de entropia individual sem, no entanto, resultar em uma redução de entropia do sistema como um todo.

Juntas, a primeira e a segunda lei são essenciais para investigar processos energéticos para os quais calor pode ser convertido em trabalho útil e, ainda, estabelecer limites para a eficiência dessa conversão. Os desenvolvimentos teóricos e experimentais decorrentes das duas leis foram a base da revolução industrial.

- 3ª Lei: a entropia de um sistema se aproxima de um valor constante a medida que sua temperatura se aproxima do zero absoluto.

Essa terceira e última lei também pode ser reinterpretada em termos do princípio de Nernst [7], que afirma que o número necessário de etapas para resfriar um sistema ao zero absoluto tende ao infinito. Isso implica que recursos infinitos são necessários para atingir o zero absoluto.

A segunda lei da Termodinâmica possui algumas outras interpretações. O conceito de entropia foi inicialmente apresentado por Rudolf Clausius [8] no contexto da irreversibilidade de processos físicos macroscópicos. No final do século XIX, Maxwell associou entropia à incerteza sobre o estado de um sistema físico por meio de um problema que ficou conhecido como o *paradoxo do demônio de Maxwell* [9], que será tratado mais adiante. Não tardou para que Boltzman [10] consagrasse essa relação em sua expressão para entropia, na qual a incerteza é quantificada através da função de partição, a qual codifica o número de estados acessíveis para o sistema.

Outra teoria que teve como um de seus principais precursores, justamente o próprio Albert Einstein, é a chamada Mecânica Quântica. Essa teoria tem seus alicerces nos estudos sobre a luz realizados por Max Planck e no problema da radiação do corpo negro. Em 1900, Planck propôs uma maneira de resolver o problema conhecido como Catástrofe Ultravioleta [11], que consistia na divergência entre a previsão teórica da radiação eletromagnética que um corpo negro emitiria segundo o eletromagnetismo de Maxwell e os resultados obtidos experimentalmente. O físico alemão introduziu a ideia de que essa radiação seria quantizada, isto é, emitida e absorvida em pequenos pacotes denominados “quanta” [11].

Poucos anos depois, em 1905, com base na hipótese de Planck, Einstein propôs a quantização da luz para explicar o Efeito Fotoelétrico [12] – efeito que caracteriza a emissão de elétrons de determinado material (metais, de forma geral) ao ser incidido por radiação com uma frequência suficientemente alta. Einstein argumentou que esses “pacotes de energia” que compõem a luz seriam os fótons, proporcionais a sua frequência (ν) a menos da constante de Planck ($h = 6,62607015 \times 10^{-34}$ J.s), isto é, $E = h\nu$. Por essa teoria, Einstein recebeu o Prêmio Nobel de 1921.

Além da contribuição mencionada acima, em 1935, Einstein, juntamente com Boris Podolski e Nathan Rosen, publicaram um artigo que ficou conhecido como EPR [13]. Nele, contestavam a completude da Mecânica Quântica partindo de uma definição de realismo que propunha que determinada propriedade física possuiria um “elemento de realidade” correspondente a ela caso fosse possível prever seu valor sem perturbar o sistema físico. EPR notaram que, ao utilizar um sistema composto por duas partículas, a Mecânica Quântica permitia que elementos de realidade fossem atribuídos a diferentes observáveis, mesmo sendo incompatíveis, o que violaria as regras da própria Mecânica Quântica. Eles trataram esse resultado como um paradoxo e afirmaram que a teoria estaria incompleta. Na verdade, esse resultado só é possível se assumirmos que a teoria quântica é não-local e permite correlações que não possuem nenhum análogo clássico. Na resposta ao artigo de EPR, Schrödinger denominou de emaranhamento essa correlação quântica [14], que atualmente é considerada um recurso fundamental em inúmeras aplicações de sistemas quânticos [15].

Na década seguinte, em 1948, o matemático Claude Shannon publicou um artigo buscando entender qual seria a melhor forma de codificar determinada informação que um emissor deseja transmitir para um receptor [16]. Shannon introduziu a ideia de tratar informação como uma quantidade física qualquer, tal como massa ou energia, e deu início ao desenvolvimento da área de Teoria de Informação. Além disso, nesse mesmo trabalho, o matemático associa entropia à quantidade de informação que se tem sobre um sistema. Anos depois, essa noção de entropia informacional foi estendida para o contexto quântico pelo físico húngaro John von Neumann [17]. A entropia de von Neumann, como é chamada, mede a incerteza associada a determinado estado quântico.

Além de ter contribuído diretamente para o desenvolvimento do ENIAC², ter sido um dos fundadores da teoria dos jogos [18] e ter reestruturado a matemática da Mecânica Quântica [17], introduzindo o formalismo do operador densidade, o von Neumann também pode ser considerado o pai da Termodinâmica Quântica. Como o próprio nome sugere, a Termodinâmica Quântica é a área encarregada de estudar as propriedades termodinâmicas de sistemas quânticos. Von Neumann propôs uma formulação matemática rigorosa da mecânica estatística quântica para sistemas de poucos corpos. Ele mostrou que a evolução unitária de um sistema quântico isolado pode levar a um comportamento que se parece com o de um sistema em equilíbrio térmico, mesmo que essa evolução seja completamente determinística e reversível [19].

Inspirado nos trabalhos de von Neumann, que foram contemporâneos aos prelúdios do ápice da computação

clássica, Rolf Landauer foi pioneiro no estabelecimento de um custo energético para o processamento da informação [20]. À época em que trabalhava na IBM, Landauer tentava compreender o calor dissipado em processos computacionais. Ele estimou que a energia mínima necessária para apagar um bit de informação clássica é proporcional à temperatura e a entropia de um bit ($\ln 2$) [20]. Esse limite inferior foi imortalizado como *princípio de Landauer*. Apesar desse princípio ser bastante conhecido, na prática os processos de apagamento de informação dissipam muito mais calor. Estudos recentes tentam alcançar esse limite em contextos clássicos e quânticos, considerando situações realistas como tempo finito, reservatórios pequenos e efeitos quânticos complexos, onde flutuações e correlações não podem ser ignoradas [21].

Mais tarde, demonstrou-se que o limite poderia ser derivado da segunda lei da termodinâmica, dando a ela uma nova interpretação informacional [22]. Essas noções foram essenciais para resolver o paradoxo do demônio de Maxwell [23]. Esse paradoxo consiste em um experimento mental no qual um agente, o demônio, seria capaz de separar partículas rápidas e lentas em um recipiente bipartido, violando assim a segunda lei. Como a velocidade das partículas estaria associada à energia térmica, a separação criaria um gradiente de temperatura que, na prática, resultaria em uma configuração menos entrópica do que a inicial.

Em 1982, Bennet [24] justificou que a segunda lei não seria violada justamente pelo fato de a aquisição de informação sobre a velocidade das partículas pelo demônio envolver um custo energético e entrópico. Mais especificamente, em algum momento, a memória do demônio ficará cheia e será necessário apagar informação para coletar mais dados. Sendo o apagamento de informação um processo irreversível, globalmente, cria-se entropia, preservando a expectativa da segunda lei.

Os progressos simultâneos em ciências quânticas, teoria da informação e computação levaram à criação de tecnologias revolucionárias como lasers, imagens de ressonância magnética e transistores. Foi a primeira revolução quântica. Novos materiais e acurácia para manipulá-los em escalas minúsculas levaram a outro exemplo expressivo: a miniaturização de circuitos eletrônicos, permitindo chips com componentes em escalas nanoscópicas. Atualmente, vivemos a segunda revolução quântica, marcada pela promessa de novas aplicações que utilizam todo o potencial da mecânica quântica para obter vantagens em relação às melhores tecnologias clássicas. Neste contexto, a busca por eficiência energética vem à tona. Essa missão, porém, tornou-se tão desafiadora quanto àquela enfrentada durante a revolução industrial: o arcabouço teórico consolidado para descrever a transformação de energia em sistemas clássicos não era necessariamente aplicável em escalas onde as leis da Mecânica Quântica governam. E, assim, ficou claro que uma Termodinâmica especial era necessária. De esforços de comunidades afiliadas à teoria

² Abreviação de *Electronic Numerical Integrator and Computer*.

quântica da informação, a Termodinâmica Quântica (TQ) emergiu como uma linha de pesquisa obstinada a adaptar, para escalas microscópicas, os fundamentos, leis e aplicações da Termodinâmica Clássica (TC).

É importante destacar que, embora a TQ tenha se consolidado como área independente nas últimas duas décadas, as ideias incipientes de ciclos termodinâmicos quânticos surgiram já no começo dos anos 60. Em um trabalho de 1959, Scovil e DuBois [25] demonstraram que um maser de três níveis poderia operar como uma máquina térmica. Dada a natureza quântica da operabilidade deste sistema, essa seria a primeira proposta de máquina térmica quântica microscópica. Curiosamente, este artigo permaneceu esquecido por décadas, e só pode ser apreciado quando a termodinâmica quântica atingiu seu apogeu ao longo dos últimos 20 anos. Foi nesse período que estabeleceram-se os fundamentos teóricos para descrever calor, trabalho e entropia, reinterpretar as leis à luz da teoria quântica da informação, bem como foram realizados uma série de experimentos para prova de princípios.

Alguns dos experimentos mais excitantes foram protagonizados por pesquisadores brasileiros. Uma das primeiras demonstrações de teoremas de flutuação em escala quântica foi implementada em uma plataforma de ressonância magnética nuclear [26]. Mais tarde, os pesquisadores demonstraram retificação de entropia em um aparato emulando o demônio de Maxwell [27]. Um dos trabalhos que marcou mais profundamente a comunidade, gerando um certo alvoroço, trazia a proposta intrigante de reverter o fluxo de calor utilizando emaranhamento [28]. O domínio técnico ainda permitiu caracterizar uma máquina térmica de um único spin [29] e discutir sua eficiência.

Neste artigo, além de discutir as ideias seminais que levaram aos fundamentos da Termodinâmica Quântica, oferecemos uma introdução pedagógica aos conceitos teóricos que a embasam. Discutiremos a definição de quantidades fundamentais, bem como a concepção de máquinas térmicas e baterias quânticas. A estrutura do artigo foi concebida para que o leitor construa um arcabouço teórico de forma gradual, com o qual seja capaz de reproduzir os resultados dos exemplos e se aprofundar nas referências fornecidas.

Na seção 2, discutimos brevemente as motivações que levaram à TQ, e apresentamos definições para trabalho, calor e entropia, com as quais podemos interpretar a primeira e a segunda leis da termodinâmica na escala quântica. Ao final da seção, exemplificamos como as quantidades termodinâmicas podem ser estimadas em um sistema constituído por um qubit, e discutimos brevemente a noção de recursos quânticos capazes de levar a vantagens quânticas. O início desta seção apresenta um resumo do formalismo quântico de von Neumann para leitores não familiarizados com matrizes de densidade. Na seção 3, discutimos duas aplicações de TQ: máquinas térmicas e baterias quânticas. Apresentamos modelos e discutimos implementações experimentais. Concluimos

com a seção 4, onde refletimos sobre os desafios atuais na TQ e perspectivas de avanços futuros.

2. Fundamentos de Termodinâmica Quântica

A Termodinâmica Clássica descreve a física de sistemas macroscópicos, onde as noções de trabalho, calor, energia interna e entropia são bem estabelecidas. Ao adentrarmos em escalas micro e nanoscópicas, é esperado que efeitos da Mecânica Quântica tornem-se relevantes e impactem processos envolvendo trocas energéticas. A Termodinâmica Quântica (TQ) surge, então, como o arcabouço teórico para redefinir as noções de calor, trabalho e entropia, bem como reinterpretar as leis da Termodinâmica macroscópica em regimes onde fenômenos sem análogo clássico predominem. Seu desenvolvimento conjunto com a Teoria Quântica da Informação permitiu não apenas ressignificar a noção de custo energético para o processamento da informação quântica como também identificar recursos quânticos essenciais para otimizar a eficiência destes processos.

Considera-se que o apogeu da TQ deu-se há cerca de uma década, quando, finalmente, foi possível realizar experimentos comprovando as leis básicas e teoremas de flutuação quânticos e testar protótipos de máquinas térmicas, baterias, etc, em diversas plataformas. Como mencionado na introdução, o surgimento das primeiras ideias que incitavam uma Termodinâmica diferente para sistemas quânticos é bem mais antigo e data da década de 60. A evolução da TQ ao longo dos últimos setenta anos, é resultado dos esforços de pesquisadores das áreas de Teoria Quântica da Informação, Física Estatística e mesmo Física da Matéria Condensada e áreas correlatas, das quais resultaram fundamentos teóricos e avanços experimentais. Atualmente, a comunidade tem se debruçado sobre o desafio de desenvolver tecnologias quânticas eficientes, com capacidade superior às melhores tecnologias clássicas para sensoriamento, comunicação e computação.

A seguir, revisitaremos esses fundamentos da TQ e discutiremos como as leis e quantidades essenciais são revisitadas à luz da Teoria Quântica da Informação. Antes de iniciarmos essas discussões, é essencial apresentarmos algumas definições da MQ propriamente dita, tal como o formalismo introduzido por von Neumann em seu livro seminal [17].

2.1. Descrevendo estados quânticos

Usualmente, as noções de variáveis para descrever sistemas quânticos é introduzida em termos de funções de onda $|\Psi\rangle$ e operadores $\hat{O}$, ambos com natureza probabilística. As funções de onda representam os possíveis microestados no qual um sistema quântico pode ser encontrado e suas respectivas probabilidades. A representação de um sistema quântico em estado puro $|\Psi\rangle$ é

descrita por uma superposição de microestados $\{|\psi_n\rangle\}$ com amplitudes de probabilidades α_n . Assim,

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N \alpha_n |\psi_n\rangle, \quad (3)$$

onde $\sum_n |\alpha_n|^2 = 1$, e N denota a quantidade total de microestados, referida como *dimensão do espaço de Hilbert*. N pode assumir valores finitos ou infinitos.

O estado puro $|\Psi\rangle$ caracteriza completamente o sistema, incluindo suas propriedades físicas observáveis. Por exemplo, magnetização, polarização, condutividade, etc, podem ser medidas experimentalmente. Associamos a cada observável um operador quântico $\hat{O}$, que pode assumir alguns valores O_n com respectivas probabilidades. Para um sistema em um estado $|\Psi\rangle$, o valor esperado de um dado observável será

$$\langle O \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{n=1}^N |\alpha_n|^2 O_n, \quad (4)$$

onde a projeção é feita tomando os $|\psi_n\rangle$ na eq. (3) como os autoestados do operador $\hat{O}$.

Na linguagem de álgebra linear, o espaço de Hilbert nada mais é do que um espaço vetorial, enquanto que as funções de onda podem ser descritas como vetores e operadores como matrizes Hermitianas, já que os observáveis são propriedades que assumem valores reais. A operação de medição definida na equação (4), nada mais é do que uma multiplicação matricial vetor linha – matriz – vetor coluna.

A diagonalização da matriz associada a $\hat{O}$ permite obter os possíveis valores O_m da equação (4) como seus autovalores. Os autoestados da matriz formam uma base de estados puros $\{|O_m\rangle\}$. A decomposição espectral de um operador é

$$\hat{O} = \sum_m O_m |O_m\rangle \langle O_m|. \quad (5)$$

A seguir, discutiremos um operador mais apropriado para descrever estados quânticos em condições realistas: a matriz de densidade.

2.1.1. Operador matriz de densidade

No formalismo de von Neumann [17], a noção de estado quântico é generalizada para *matrizes de densidade* $\hat{\rho}$, que compartilham a mesma estrutura algébrica de operadores. As matrizes de densidade são mais apropriadas para descrever sistemas quânticos em situações realistas, onde há erros de preparação, efeitos espúrios e, portanto, incertezas. Essa ideia é semelhante à da Física Estatística Clássica, na qual *ensembles*³ termodinâmicos

são construídos a partir de microestados com pesos probabilísticos. A matriz de densidade quântica, porém, apresenta uma propriedade sutil sem análogo clássico: coerência. Coerências estão associadas às probabilidades de transição entre estados puros. Explicitamente, um estado quântico mais geral é descrito pelo operador matriz de densidade

$$\hat{\rho} = \sum_{n,m=1}^N p_{n,m} |\psi_n\rangle \langle \psi_m|, \quad (6)$$

onde $p_{n \neq m}$ são coerências, enquanto $p_{n,n}$ são denominadas populações e, para reiterar, são interpretadas como as probabilidades de encontrar o sistema descrito por $\hat{\rho}$ em um dos micro estados puros $|\psi_n\rangle$.

Sendo interpretado como uma mistura estatística de estados, o operador densidade $\hat{\rho}$ tem traço unitário $\text{Tr}[\hat{\rho}] = 1$ e é positivo semi-definido, isto é, a soma de todos os seus autovalores estritamente positivos resulta na unidade. Além disso, $\hat{\rho}$ é Hermitiano.

A mistura de estados puros codificada $\hat{\rho}$ permite associar a ela uma medida de incerteza. Em teoria da informação clássica, a entropia de von Neumann quantifica a quantidade de informação para uma distribuição de probabilidades. No caso quântico,

$$\mathbb{S}(\hat{\rho}) = -\text{Tr}[\hat{\rho} \log \hat{\rho}]. \quad (7)$$

O valor médio de um observável no formalismo de matrizes de densidade é obtido pelo traço do produto do operador pelo estado. Explicitamente

$$\langle O \rangle = \text{Tr}[\hat{O} \hat{\rho}]. \quad (8)$$

Para fazer uma analogia com um sistema probabilístico corriqueiro, podemos pensar em um dado de seis faces. Cada uma das faces pode ser concebida como um estado puro do dado. Assim, se o dado é lançado e para, observar a face que ficou para cima seria equivalente a medir um estado puro. No entanto, se o dado acabou de ser jogado e está girando no ar, você poderia descrever o estado do dado como uma combinação de faces, tendo 1/6 de probabilidade para cada face.

Dentre diversos observáveis, destaca-se o Hamiltoniano pelo seu papel na dinâmica quântica.

2.1.2. Energia na mecânica quântica: operador Hamiltoniano

Assim como no caso clássico, a energia é um objeto central na TQ. Em um sistema quântico, a energia total é descrita pelo operador Hamiltoniano $\hat{H}$, que pode também ser compreendido como a energia interna do sistema. Um sistema quântico pode ser constituído por diversas subpartes que interagem entre si e, portanto, o Hamiltoniano total que define o sistema abrange os Hamiltonianos de cada subparte e os que modelam como as subpartes interagem entre si. No contexto termodinâmico, é essencial explicitar a qual parte do sistema

³ Palavra originária da Língua Francesa, que em Português Brasileiro pode ser traduzida como “conjunto” ou “juntos”, e que é utilizada na Mecânica Estatística para descrever um conjunto de sistemas idênticos.

cada termo se refere, em particular para distinguir trocas energéticas associadas a calor e trabalho. Retomaremos essa discussão mais adiante ao elaborarmos sobre as leis.

O Hamiltoniano também dita como um sistema quântico fechado irá evoluir, seja ele dependente $\hat{H}(t)$ ou independente do tempo. No caso de estados puros, essa evolução é governada pela famosa equação de Schrödinger. A equação de Liouville-von Neumann generaliza a equação de Schrödinger para sistemas descritos por matrizes de densidade. Nela, a taxa de variação do estado instantâneo $\hat{\rho}(t)$ é governada pela ação de $\hat{H}$, tal que

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)], \quad (9)$$

onde $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ é o comutador de operadores e considera-se $\hbar = 1$.

Uma forma alternativa para descrever a dinâmica do operador densidade é definir um operador evolução $\hat{U}(t, t_0)$ a partir de $\hat{H}(t)$ e da condição inicial $\hat{\rho}(t_0)$ e calcular o estado instantâneo diretamente $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0)$. O operador evolução temporal é uma transformação unitária $\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \mathcal{I}$ que satisfaz

$$\frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0) = -i\hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0), \quad (10)$$

ambas as formulações são equivalentes.

O fato de $\hat{U}(t, t_0)$ ser uma transformação unitária com uma inversa $\hat{U}^\dagger(t, t_0)$ identificada, garante reversibilidade da operação. Isso significa que, partindo de $\hat{\rho}(t)$ e evoluindo o sistema entre t e t' via operador evolução, chega-se a um novo estado $\hat{\rho}(t') = \hat{U}(t', t)\hat{\rho}(t)\hat{U}^\dagger(t', t)$ que, evoluído no sentido reverso de t' a t , resulta em $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t')\hat{\rho}(t')\hat{U}^\dagger(t, t')$. A consequência é que uma transformação unitária não altera a entropia de von Neumann do estado e, portanto, preserva a informação nele contida. Perda de informação levaria a um aumento entrópico, um efeito irreversível. Assim, percebe-se que a noção de reversibilidade da evolução via operação unitária não necessariamente coincide com reversibilidade termodinâmica. Como discutiremos mais adiante, a irreversibilidade estará associada ao equilíbrio termodinâmico, o qual envolverá escalas de tempo mínimas para ser alcançado através de uma evolução ditada somente por $\hat{H}$.

A taxa de variação da energia do sistema total é

$$\frac{dE}{dt} = \text{Tr} \left[\frac{d}{dt}\hat{H}(t)\hat{\rho}(t) \right], \quad (11)$$

e pode ser identificado como energia interna [30]. Note que, no caso de um sistema bipartido, $\hat{H}$ e $\hat{\rho}$ referem-se à subparte de interesse.

Essa relação é bastante importante para as discussões sobre as leis da termodinâmica. Antes de introduzi-las, é conveniente discutirmos o análogo quântico para estados de equilíbrio.

2.1.3. Equilíbrio térmico para sistemas quânticos

Em TC, estados de equilíbrio térmico são descritos pelo ensemble de Gibbs. Sua versão quântica é construída a partir dos autoestados $\{|E_n\rangle\}$ do Hamiltoniano $\hat{H}$. Assim,

$$\rho^\beta = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]}, \quad (12)$$

onde $\beta^{-1} = k_B T$ e k_B é a constante de Boltzmann.

Usando a decomposição espectral (5), $\hat{\rho}^\beta$ é re-escrito como

$$\rho^\beta = \sum_{n=1}^D p_n^\beta |E_n\rangle \langle E_n|, \quad (13)$$

onde $p_n^\beta = e^{-\beta E_n}/Z$ são os pesos de Boltzmann, e a função de partição é identificada com a somatória $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$. O índice $n = 0, 1, \dots, D$ abrange D valores, onde D é a dimensão do espaço de Hilbert.

A participação dos estados puros $|E_n\rangle$ para $\hat{\rho}^\beta$ define a temperatura. A temperatura zero ($\beta \rightarrow \infty$), os p_n^β são todos 0 exceto o estado fundamental $|E_0\rangle$, que possui energia mais baixa. No limite de temperaturas altas ($\beta = 0$), a mistura é máxima e todos os estados $|E_n\rangle$ compartilham o mesmo peso $p_n^\beta = 1/D$.

Tendo estabelecido o formalismo básico, podemos construir as leis da termodinâmica para sistemas quânticos.

2.2. As Leis termodinâmicas e definições de trabalho, calor e entropia para sistemas quânticos

Podemos construir um formalismo para a TQ analisando o análogo quântico de uma máquina térmica no contexto da primeira e da segunda lei. Assim como no caso clássico, um modelo simples para uma máquina térmica consiste de uma substância de trabalho acoplado a dois reservatórios (quente e frio, com temperaturas $T_h > T_c$, respectivamente) e um agente externo que executa trabalho modificando um parâmetro dessa substância. O sistema total é fechado.

Como visto acima, a dinâmica temporal do estado de um sistema quântico fechado é totalmente determinada pelo Hamiltoniano que o descreve globalmente. Conhecer o Hamiltoniano permite, então, conhecer como a energia evolui e flui entre subpartes do sistema.

A evolução unitária é reversível, o que, à primeira vista, pode parecer ir de encontro às ideias de TC. No entanto, a descrição plena de um sistema quântico, por mais simplório que seja, é uma tarefa complexa, já que exigiria o conhecimento não apenas do Hamiltoniano que dita sua evolução interna, mas também do Hamiltoniano do ambiente externo e como eles interagem entre si. Na prática, tratamos sistemas quânticos como abertos, nos referindo especificamente a uma situação no qual há uma subparte de um sistema global – o universo – que somos

capazes de medir e manipular, embora sua dinâmica seja afetada pelas partes complementares. Nessa formulação, denotamos por *sistema* a parte de interesse, enquanto que as partes restantes compõem o que chamamos de *ambiente* ou *reservatório*.

O tratamento da máquina térmica como um sistema quântico aberto, separa a substância de trabalho, sistema de interesse S , dos reservatórios E ⁴. O sistema global, inicialmente descorrelacionado $\hat{\rho}_{SE}(0) = \hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_E(0)$ interage por um instante de tempo. A evolução global é unitária e, portanto, reversível. Seja $\hat{U}(t, 0)$ o operador evolução que abrange os Hamiltonianos individuais $\hat{H}_S$, $\hat{H}_E$ e a interação $\hat{V}_{SE}$, podemos obter o estado global instantâneo a partir da transformação

$$\hat{\rho}_{SE}(t) = \hat{U}(t, 0)(\hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_E(0))\hat{U}^\dagger(t, 0). \quad (14)$$

Em situações de interesse, é possível tratar a evolução do sistema por meio de equações mestras, que fornecem uma modelagem fenomenológica para os efeitos do ambiente.

$$\frac{d\hat{\rho}_S(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\text{Tr}_E[\hat{\rho}_{SE}(t)] = -i[\hat{H}_S(t), \hat{\rho}_S(t)] + \mathcal{D}[\hat{\rho}_S(t)], \quad (15)$$

onde o traço parcial Tr_E indica que os graus de liberdade de E foram integrados⁵ e $\mathcal{D}$ é um superoperador que encapsula os efeitos de E .

Note que esta descrição não perde em nada para àquela da TC: no contexto de máquinas térmicas a vapor, por exemplo, os reservatórios quente e frio não são explicitamente modelados em etapas de termalização, apenas leva-se em conta o efeito produzido sobre o gás que fará trabalho.

De processos envolvendo trocas energéticas entre subpartes de um sistema é que emerge a noção de dissipação. Perceba que interações entre partes também permitem a troca de informação e informação compartilhada está associada à presença de emaranhamento. É justamente a arbitrariedade em dividir as contribuições energéticas vindas de subpartes controláveis e não controláveis de um sistema quântico que levou a um longo e ainda presente debate sobre as definições de calor e trabalho em termodinâmica quântica. Descreveremos a seguir algumas das formulações para estas quantidades, discutindo suas limitações.

⁴ Denota-se por sistema quântico aberto um sistema bipartido, no qual uma das partes (S) é descrita por um conjunto por graus de liberdade controláveis e mensuráveis. Esses graus de liberdade são afetados pela outra parte (E), denotada reservatório, a ele acoplado. Os graus de liberdade do reservatório nem sempre são considerados acessíveis por controle ou medição. O sistema global $S + E$ evolui unitariamente e, a depender de quão fortemente eles interagem entre si, ocorrem correlações entre E e S na forma de emaranhamento. Nessa situação, em que S e E estão emaranhados, não se pode descrever o estado global como um produto separável, isto é, $\hat{\rho}_{SE}(t) \neq \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_E(t)$. Há algumas situações em que é possível descrever a dinâmica individual de S por meio de canais quânticos ou equações mestras.

⁵ Tal como em distribuições de probabilidade multivariadas

2.2.1. Trabalho e Calor: 1ª Lei

Na TC, trabalho é comumente associado a mudanças energéticas decorrentes de variações em parâmetros do sistema por algum agente externo de controle. Por exemplo, um gás dentro de um pistão com uma haste acoplada a uma das extremidades pode ter seu volume alterado, sendo comprimido ou expandido. Já o calor, emerge como uma energia adquirida ou perdida devido a trocas com o ambiente ou com um reservatório térmico mantido a uma temperatura fixa. Uma das abordagens mais aceitas para definir trabalho e calor na escala microscópica se aproveita dessas ideias e as adapta para sistemas quânticos tentando obter consistência com a primeira lei [31], como ilustra a Figura 1. Nesta formulação, considera-se um sistema quântico aberto que pode ser controlado no tempo e interage fracamente com um reservatório térmico. Variações de energia no sistema devido a uma mudança controlada do Hamiltoniano $\hat{H}_S(t)$ são definidas como trabalho. Calor, por sua vez, é definido como a energia absorvida/expelida de/para o ambiente. Tais trocas são frequentemente associadas com dissipações irreversíveis que, como mencionado, leva a perda de informação, o que implica que o estado instantâneo do sistema $\hat{\rho}(t)$ será simultaneamente afetado por $\hat{H}(t)$ e pela interação com o ambiente/reservatório.

Na prática, o controle do Hamiltoniano do sistema consiste na manipulação de um ou mais parâmetros $\lambda_p(t)$, aos quais estão associados operadores $\hat{O}_p$. Por exemplo, pode-se variar um campo magnético $B(t)$, uma diferença de potencial $V(t)$, mover as paredes do sistema de modo a alterar o espaço acessível a ele (como no caso de armadilhas ou pinças óticas), etc. Note que a mudança de $\hat{H}_S(t)$ altera os níveis de energia $\epsilon_n(t)$ do sistema.

No regime fracamente interagente entre o sistema e o ambiente, é possível distinguir duas contribuições infinitesimais de trabalho e calor para variação de energia interna, como mostra a equação (11). A contribuição infinitesimal para o trabalho é dada por

$$dW(t) = \text{Tr}[\hat{\rho}(t)d\hat{H}(t)], \quad (16)$$

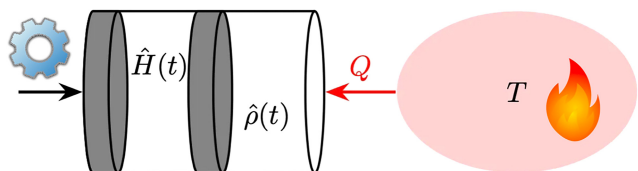


Figura 1: Em analogia com a TC, trabalho pode ser definido em termos de trocas energéticas controláveis, enquanto calor tem origem em trocas com reservatórios. Pense em um gás quântico dentro de um pistão. O volume do gás pode ser expandido ou comprimido através do controle do pistão. Em sistemas quânticos, esse controle é implementado através da mudança do Hamiltoniano $\hat{H}(t)$, e muda sua energia interna. Se o gás interage com um reservatório quântico, as trocas de energia também mudam sua energia interna.

onde $d\hat{H}(t) = d\lambda(t)\hat{O}$ descreve a variação infinitesimal do Hamiltoniano através de um controle $\lambda(t)$ de um operador $\hat{O}$.

O trabalho entre dois instantes é obtido por integração da equação (16), de modo que

$$\Delta W = \int_{t_0}^{t_f} dt \dot{\lambda}(t) \langle \partial_{\lambda} \hat{H} \rangle, \quad (17)$$

onde o último termo é identificado como o valor esperado da força generalizada $\partial_{\lambda} \hat{H} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H}(\lambda) \equiv -F(\lambda)$ no estado $\hat{\rho}(t)$.

Já a contribuição infinitesimal de calor é associada a mudanças no estado instantâneo $\hat{\rho}(t)$ devido à interação com um reservatório, condicionada ao fato de que o controle $\lambda(t)$ é fixo no instante de tempo t . Explicitamente,

$$dQ(t) = \text{Tr}[d\hat{\rho}(t)\hat{H}(t)], \quad (18)$$

o que leva, por integração, ao calor total

$$\Delta Q = \int_{t_0}^{t_f} \text{Tr}\left[\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt}\hat{H}(t)\right] dt. \quad (19)$$

Para uma medida de energia que permite estimar a energia interna entre os instantes t_0 e t_f , o valor médio de trabalho e calor medidos são, respectivamente,

$$\langle W \rangle = \text{Tr}[\hat{H}(t_f)\hat{\rho}(t_f)] - \text{Tr}[\hat{H}(t_0)\hat{\rho}(t_0)], \quad (20)$$

e

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}[\hat{H}(t_0)\hat{\rho}(t_f)] - \text{Tr}[\hat{H}(t_0)\hat{\rho}(t_0)], \quad (21)$$

onde assumimos que $\lambda(t) = \lambda(t_0)$ manteve-se fixo durante a interação com o banho.

É importante destacar a convenção de sinais utilizadas nas definições (20) e (21). O sinal é positivo (negativo) se há um ganho (perda) de energia para (do) o sistema. Um aumento de energia no sistema implica em $\langle W \rangle > 0$, indicando que esta definição está associada ao trabalho injetado no sistema. O trabalho que pode ser extraído do sistema é, portanto, $\langle W_{\text{extraído}} \rangle = -\langle W \rangle$. Quanto ao calor, a definição indica que o calor foi transferido para o sistema. Os sinais são importantes para caracterizar os diferentes regimes de operabilidade dos ciclos de máquinas térmicas, permitindo implementar desde aquecedores a refrigeradores.

Observe que no processo de evolução do sistema através do controle $\lambda(t)$, diversas transições entre os autoestados instantâneos de $\hat{H}(t)$ podem ocorrer. Mesmo com o sistema em contato com um reservatório térmico, a uma temperatura inversa β , após uma mudança pequena em $\lambda(t)$ não é possível garantir que o estado instantâneo coincida com um estado de equilíbrio de $\hat{H}(\lambda(t))$. Isto implicará que não necessariamente o estado final $\hat{\rho}(t_f)$ será idêntico ao estado de Gibbs do Hamiltoniano final $\rho_S^{\beta}(t_f)$,

Os valores esperados levam em conta estas possíveis transições. No entanto, para caracterizar trabalho e calor

é preciso introduzir distribuições $P(W)$ e $P(Q)$, cuja estatística dada em termos dos momentos (média, desvio padrão, assimetria, curtoses, etc) permite caracterizar completamente flutuações do processo fora de equilíbrio.

A divisão da energia interna em trabalho e calor torna-se sutil à medida que ambos os efeitos alteram a dinâmica dos graus de liberdade do sistema de modo intrincado, como é o caso em que o ambiente interage com o sistema fortemente. A competição dos dois efeitos leva a uma incompatibilidade das definições. Uma proposta [32] para tentar contornar este problema busca definir Hamiltonianos locais efetivos para as partes de um sistema total fechado ρ_{SB} , que é bipartido, em sistema de interesse S e banho B , com correlações entre estas partes. Nesta tentativa, demonstrou-se que mesmo na ausência de campos externos de controle $\lambda(t)$ em S , há uma troca energética associada a trabalho que decorre da interação dos dois sistemas. A criação de correlações devido a esta interação é convertida integralmente em calor.

Uma abordagem alternativa considera a entropia de von Neumann do estado como uma quantidade chave para distinguir trabalho e calor [33] em um sistema quântico aberto, no qual apenas uma parte de interesse pode ser acessada localmente. Trabalho fica associado a mudanças energéticas que não ocasionam uma mudança de entropia local, o que pode ser implementado com qualquer transformação coerente e reversível, seja via Hamiltoniana controlável, ou através de uma unitária generalizada. Calor é necessariamente acompanhado por uma mudança de entropia local e, assim, representa uma parte de energia dissipada e incoerente.

2.2.2. Entropia: 2ª Lei

A segunda lei da TC estabelece que a entropia de sistemas macroscópicos fechados, isolados termicamente e em equilíbrio, mantém-se constante ou aumenta. Esta afirmação torna-se inválida no caso fora do equilíbrio. Como discutido previamente, existe uma sutileza em definir-se uma quantidade análoga à entropia termodinâmica para sistemas microscópicos de forma a incorporar uma medida de irreversibilidade. A entropia de von Neumann, por exemplo, permanece inalterada quando uma transformação unitária é aplicada ao sistema. No entanto, o estado resultante dessa transformação não necessariamente coincide com um estado de equilíbrio térmico. Além disto, durante a interação com um reservatório térmico, há uma escala de tempo transiente durante a qual o sistema encontra-se fora do equilíbrio. Desse modo, uma boa proposta para um quantificador de distância ao equilíbrio é baseada em medidas de distinguibilidade de estados [34].

Da primeira lei, a conservação de energia dita o balanço energético do sistema total (substância + reservatórios), impondo que a taxa de variação da energia interna E_S da substância de trabalho decorra de variações causadas pelas trocas de calor Q_h e Q_c com os

reservatórios e da execução/extração de trabalho. Assim,

$$\frac{dE_S}{dt} = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ_h}{dt} + \frac{dQ_c}{dt}. \quad (22)$$

Esse processo de troca energética está associado a uma produção de entropia, tanto no sistema global quando nas partes individuais, como, por exemplo, na substância de trabalho. A produção de entropia é o tema principal da segunda lei. Como discutido na introdução, a segunda lei fornece uma relação que não está associada a uma conservação. A entropia produzida no sistema não é balanceada pela entropia dos reservatórios. A variação de entropia no sistema S resulta não apenas dos fluxos de entropia de cada reservatório $\Phi_h = \frac{\dot{Q}_h}{T_h}$ e $\Phi_c = \frac{\dot{Q}_c}{T_c}$, mas também de uma taxa de produção de entropia intrínseca $\dot{\sigma} \geq 0$, sempre positiva. Dessa forma,

$$\frac{dS}{dt} = \Phi_h + \Phi_c + \dot{\sigma}. \quad (23)$$

Uma das consequências mais proeminentes da segunda lei para uma máquina térmica é o limite de eficiência também conhecido como limite de Carnot. A eficiência η é a razão entre a energia útil extraída no processo $\dot{W}$ – trabalho – e a energia que foi injetada através do reservatório quente – $\dot{Q}_c$. Define-se

$$\eta = -\frac{\dot{W}}{\dot{Q}_h}, \quad (24)$$

onde o sinal negativo indica que W mede o trabalho injetado no sistema via controle externo.

As taxas de variação de cada contribuição energética evoluem de forma que, em algum momento, a máquina atinja um regime estacionário. As propriedades do sistema param de variar no tempo. Em particular, a energia e a entropia permanecem constantes após atingir este regime. Como todo o trabalho injetado no sistema é balanceado pelo fluxo de calor, a entropia produzida no processo acaba fluindo para os reservatórios, resultando em

$$\eta = \eta_C - \frac{T_c}{T_h} \dot{\sigma}, \quad (25)$$

o que impõe um limitante superior à eficiência de Carnot η_C , pois $\dot{\sigma} \geq 0$. Aqui é importante observar que η_C é definido para um processo reversível e, portanto, com produção de entropia nula.

Em outras palavras, a produção de entropia em um ciclo termodinâmico reduzirá sua eficiência abaixo do limite de Carnot. O quantificador de quão ineficientes e irreversíveis são os processos ao implementar o ciclo é, logo, $\dot{\sigma}$.

Outra consequência da segunda lei diz respeito à direção do fluxo de calor. Nos parece natural que calor flua sempre de um sistema mais quente para um sistema mais frio. Para apreciar essa consequência, imagine a situação em que não há agente externo para extração

ou absorção de trabalho. Neste caso, da primeira lei $\dot{Q}_h = -\dot{Q}_c$, e da segunda lei,

$$\dot{\sigma} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \frac{\dot{Q}_h}{T_h}. \quad (26)$$

O fato de que $T_h > T_c$, $\dot{Q}_h \geq 0$ implica que o calor flui do reservatório quente para o frio.

Lançando mão da conexão entre entropia e informação imbuída no princípio de Landauer, podemos trazer esta discussão para o contexto quântico e definir precisamente o quantificador σ para a produção de entropia.

Em uma abordagem informacional, duas figuras de mérito relevantes são medidas de informação local e correlação. Especificamente, a entropia de von Neumann $\mathbb{S}(\hat{\rho})$ e a informação mútua $I(\hat{\rho}_S : \hat{\rho}_E) = \mathbb{S}(\hat{\rho}_E) + \mathbb{S}(\hat{\rho}_S) - \mathbb{S}(\hat{\rho}_{SE}) \geq 0$, que mede o fluxo de informação entre S e E . Embora a dinâmica global seja reversível, o estado evoluído de S pode variar sua entropia com o tempo. Ao medi-lo traçando parcialmente o ambiente,

$$\hat{\rho}_S(t) = \text{Tr}_E[\hat{\mathcal{U}}(t, 0)(\hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_E(0))\hat{\mathcal{U}}^\dagger(t, 0)], \quad (27)$$

perdemos tanto a informação sobre a correlação do sistema com o reservatório, quanto a informação local do reservatório.

Já que a troca de informação entre S e E necessariamente modificará seus estados individuais, uma forma de quantificar a produção de entropia no sistema é justamente contabilizar o fluxo e variações nas quantidades de informação. Assim, define-se a taxa de produção de entropia associada ao processo de interação como

$$\sigma(t) = I(\hat{\rho}_S(t) : \hat{\rho}_E(t)) + \mathcal{D}(\hat{\rho}_E(t) || \hat{\rho}_E(0)), \quad (28)$$

onde $\mathcal{D}(\hat{\rho}_E(t) || \hat{\rho}_E(0)) = \text{Tr}[\hat{\rho}_E(t) \log \hat{\rho}_E(t)] - \text{Tr}[\hat{\rho}_E(t) \log \hat{\rho}_E(0)]$ é a *entropia relativa* [35] entre os estados do reservatório antes e após a dinâmica mediada por $\hat{\mathcal{U}}(t, 0)$.

A presença de correlações entre o reservatório e o sistema leva a uma troca dinâmica de informação. Em algumas situações, essa troca é periódica. Neste caso, parte da informação em S é transferida para E e após algum tempo retorna a S . Esta situação tem despertado bastante interesse da comunidade para explorar aplicações [36].

Na prática, quantificar a produção de entropia através do monitoramento de $\hat{\rho}_E$ não é viável, dado que E corresponde a graus de liberdade inacessíveis. No entanto, em alguns casos é possível expressar a produção de entropia em termos de medidas feitas somente no sistema de interesse S . Um caso particular é o de uma dinâmica em que S é inicializado em um estado de Gibbs (12) e desconectado enquanto o controle de $\hat{H}$ é ligado. Neste caso, não se espera que o estado final $\hat{\rho}_S(t)$ permaneça constante no tempo: o sistema entra fora de equilíbrio. Manipulando-se a expressão (28), recupera-se uma forma equivalente à definição usual da segunda lei $\sigma = \Delta S_s + \beta \Delta Q_E$, permitindo obter uma expressão para

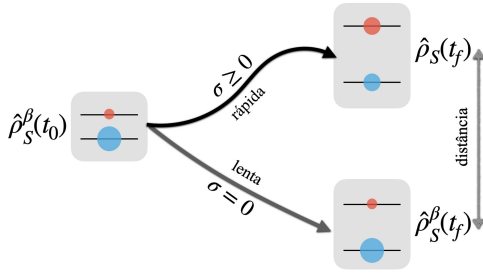


Figura 2: Interpretação geométrica da entropia como distância do equilíbrio. Considere o estado inicial de um qubit – veja a seção 2.2.3 – preparado a uma temperatura $k_B T = \beta^{-1}$. As populações de $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são coloridas em azul e vermelho, respectivamente. Em uma dinâmica lenta, essas populações permanecem constantes e o estado final $\hat{\rho}_S(t_f)$ é indistinguível de $\hat{\rho}_S^\beta(t_f)$. Em dinâmicas rápidas, as populações são redistribuídas, resultando em estados distantes entre si.

a produção de entropia que pode ser interpretada como uma distância do equilíbrio. Explicitamente:

$$\sigma = \mathcal{D}(\hat{\rho}_S(0) || \hat{\rho}_S^\beta(0)) - \mathcal{D}(\hat{\rho}_S(t) || \hat{\rho}_S^\beta(t)). \quad (29)$$

Uma ilustração é mostrada na Figura 2. Nota-se que o estado final apenas será indistinguível do estado de equilíbrio de $\hat{\rho}_S(t)$ quando o processo for estático e $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0$. Nesta situação, a dinâmica é reversível: poderia-se começar de $\hat{\rho}(t)$ e alterar o controle na direção inversa $\lambda_t \rightarrow \lambda_0$ e, certamente, o estado após a evolução coincidiria com o estado de Gibbs de $\hat{H}(0)$.

A consequência de uma evolução rápida é não somente produzir entropia, mas também coerências. Na base $\{|n_t\rangle\}$ de autoestados instantâneos de $\hat{H}(t)$, a matriz de densidade sempre pode ser re-escrita como

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} p_{nm}(t) |n_t\rangle \langle m_t|. \quad (30)$$

Um estado de Gibbs de $\hat{H}(t)$ é sempre diagonal na base respectiva e, portanto, todos os elementos $n \neq m$ são nulos.

No processo dependente do tempo, as energias instantâneas $E_n(t)$ podem mudar de valor. As populações $p_{nn}(t)$ associadas a cada um dos respectivos autoestados puros $|n_t\rangle$ podem variar ou não. No caso de uma dinâmica sem produção de entropia, essas populações permanecerão constantes no tempo e não haverá transições entre níveis. Uma situação diferente emerge no caso de uma dinâmica fora do equilíbrio, com produção de entropia. Neste caso, ocorrem transições entre autoestados diferentes $|n_t\rangle$ e $|m'_t\rangle$ e mudança de populações. Uma ilustração é apresentada na Figura 3.

2.2.3. Exemplo: um qubit

Vamos considerar o caso em que o sistema quântico de interesse é descrito por um único qubit. O qubit, em alusão aos bits clássicos do computador que podem

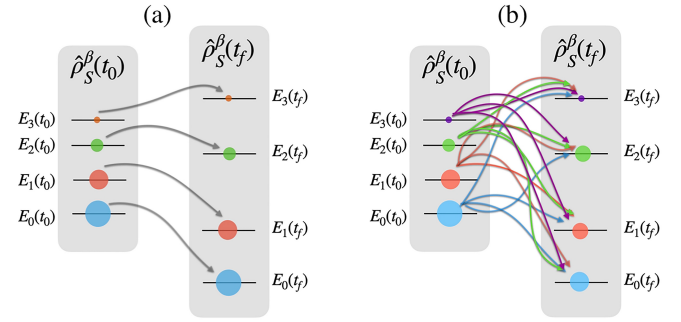


Figura 3: Evolução das populações e transições entre estados diferentes para um sistema quântico de dimensão 4. As energias dos autoestados instantâneos $|E_n(t)\rangle$ de $\hat{H}(t)$ são representadas por linhas e populações $p_{nn}(t)$ por círculos preenchidos coloridos. As transições são ilustradas com setas. Em (a) não há produção de entropia: não há transições (setas cinzas) entre autoestados distintos e as populações permanecem constantes. Note que o tamanho dos círculos para cada nível $E_n(t)$ é idêntico em $\hat{\rho}_S(t_0)$ e $\hat{\rho}_S(t_f)$. Em (b) a dinâmica tira o sistema do equilíbrio: transições entre autoestados diferentes são possíveis e, uma consequência, é a mudança de populações. O estado $|0_{t_0}\rangle$ com energia $E_0(t_0)$ pode transitar para qualquer um dos autoestados $E_m(t_f)$ (setas azuis), e assim por diante. A presença de coerências reflete a irreversibilidade do processo.

assumir valores 0 e 1, constitui a unidade básica de informação quântica. Qualquer sistema quântico que possa ser representado por dois estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$ pode servir para implementar um qubit. A forma mais geral da sua matriz de densidade é

$$\hat{\rho} = p_{00} |0\rangle \langle 0| + p_{01} |0\rangle \langle 1| + p_{10} |1\rangle \langle 0| + p_{11} |1\rangle \langle 1|, \quad (31)$$

com $p_{00} + p_{11} = 1$ e $p_{01} = p_{10}^*$.

Na forma matricial, poderíamos re-escrever o estado em (31) como

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} \\ p_{01}^* & p_{11} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Qubits podem ser implementados em diversas plataformas físicas, como pontos quânticos, junções de Josephson, estados hiperfinos de átomos, ou mesmo por meio do spin de elétrons. Neste último caso, os estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são identificados com $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$, respectivamente. Estados puros e mistos estão ilustrados na Figura 4.

Podemos considerar uma situação em que o qubit está sujeito a um campo magnético variável no tempo que pode apontar em qualquer direção no espaço tridimensional. As modulações do campo em cada direção podem ser distintas, isto é, podemos ter três funções horárias $\lambda_s(t)$, $s = x, y, z$, aplicadas em cada direção. O Hamiltoniano que descreve esta situação é

$$\hat{H}(t) = \sum_{s=x,y,z} \lambda_s(t) \hat{\sigma}_s, \quad (33)$$

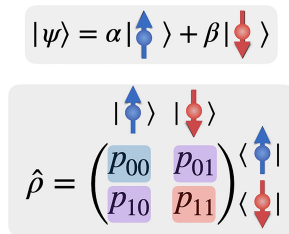


Figura 4: Estados puros (painel superior) e mistos (painel inferior) de um qubit implementado como o spin do elétron, representado como uma seta, que quando direcionada para cima representa o estado “up” e para baixo o estado “down”.

onde $\hat{\sigma}_s$ são operadores escritos em termos das três matrizes de Pauli:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (36)$$

onde i representa a unidade imaginária.

A interpretação do efeito destes operadores no estado $|\psi\rangle$ de um qubit é a seguinte. Se o qubit estiver no estado $|0\rangle$ ou $|1\rangle$ a aplicação do operador $\hat{\sigma}_z$ não o modificará, isto é, ele continuará $|0\rangle$ ou $|1\rangle$. No entanto, o estado $|1\rangle$ ganhará um fator -1 . O efeito do operador $\hat{\sigma}_x$ é promover a troca entre estes estados, de modo que se atuar em $|0\rangle$ resultará em $|1\rangle$ e vice-versa. O operador $\hat{\sigma}_y$ faz algo análogo, mas associa um fator imaginário i a ambos os estados, sendo que o estado $|0\rangle$ ainda ganha um sinal negativo.

Por simplicidade, podemos considerar que os campos nas direções x e y estão ausentes, tal que $\hat{H}_S(t) = \nu(t)\hat{\sigma}_z$, onde $\nu(t)$ é uma função que varia entre ν_1 a ν_2 de forma arbitrária. Nesta situação, pode-se mostrar os estados possíveis do qubit são exatamente $|0\rangle$ e $|1\rangle$, com respectivas energias $\nu(t)$ e $-\nu(t)$.

Vamos assumir ainda que a interação do qubit com o campo e com um reservatório ocorre em escalas distintas. É o caso de máquinas térmicas, onde consideram-se etapas de termalização separadas das de expansão. Nesta situação, podemos lançar mão das definições (20) e (21) para calcular trabalho e calor médios. Um esquema desse protocolo é apresentado na Figura 5.

Na etapa de termalização (Figura 6), o estado do qubit coincidirá com um estado de Gibbs (12) com $\nu(t)$ constante. Esse estado é formado pela mistura dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, com pesos p e $1-p$ definidos em termos das energias ϵ_n possíveis do qubit, bem como de β . Explicitamente

$$\hat{\rho}_\beta(\nu) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \tanh(\beta\nu) & 0 \\ 0 & 1 + \tanh(\beta\nu) \end{pmatrix}, \quad (37)$$

onde $\tanh(x) = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$.

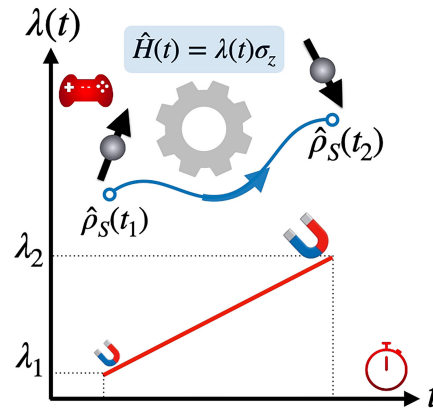


Figura 5: Extração/Injeção de trabalho em um qubit. Para sistemas isolados, o trabalho W é associado a mudanças energéticas controladas através de variáveis do sistema. Neste exemplo, consideramos que um campo magnético na direção z é variado de λ_1 a λ_2 entre os instantes t_1 e t_2 .

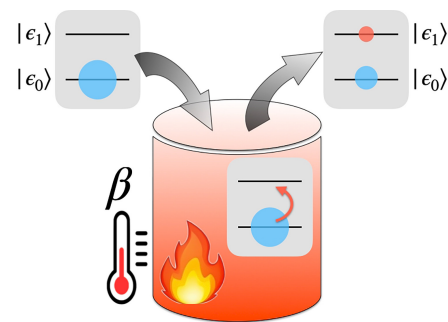


Figura 6: Preparação de estado térmico de um qubit via contato com reservatório a $T = \beta/k_B$. Este estado consiste em uma mistura dos autoestados $|\epsilon_0\rangle$ e $|\epsilon_1\rangle$ do Hamiltoniano com pesos de Boltzmann. No exemplo da Figura, o qubit é preparado no estado fundamental e $|\epsilon_0\rangle$ tem $p_0 = 1$. Ao ganhar calor do reservatório, há uma transferência de população de p_0 para p_1 . Ao final, o estado do qubit é (12).

Em particular, em $t = 0$, $\hat{\rho}(0) = p|0\rangle\langle 0| + (1-p)|0\rangle\langle 0|$, com $p = \frac{1}{2}(1 - \tanh(\beta\nu_1))$.

No processo de termalização, poderíamos calcular o calor transferido entre o reservatório e o qubit. Para tanto, precisaríamos conhecer o estado imediatamente antes do contato. Supondo que este era $\hat{\rho}_0 = |0\rangle\langle 0|$, da definição (21), temos que o calor transferido do reservatório para o qubit é

$$\langle Q_{0 \rightarrow \beta} \rangle = \text{Tr}[\hat{H}(\nu)\hat{\rho}_\beta(\nu)] - \text{Tr}[\hat{H}(\nu)\hat{\rho}_0] = -\nu(1 + \tanh(\beta\nu)). \quad (38)$$

Note que o calor absorvido pelo qubit tem sinal contrário.

Podemos, agora, considerar um processo associado a trabalho, controlado pelo campo $\nu(t)$ que modifica $\hat{H}_S(t)$ no tempo. Para uma evolução no intervalo de tempo $t_{1 \rightarrow 2}$, o estado inicial é transformado através da unitária $\hat{U}(t_{1 \rightarrow 2}, 0)$ definida em (10). No caso particular de um

sistema preparado em um estado na mesma direção do Hamiltoniano, o efeito da transformação será inerte e o estado inicial permanecerá constante no tempo.

Considerando o mesmo Hamiltoniano e estado de Gibbs discutidos anteriormente, podemos mostrar explicitamente que este é o caso. Como o Hamiltoniano comuta em instantes diferentes $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0$, pode-se mostrar que o operador evolução é $\hat{U}(t, 0) = e^{-i\phi(t)\hat{\sigma}_x}$, onde $\phi(t) = \int_0^t \nu(t')dt'$. Matricialmente,

$$\hat{U}(t, 0) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi(t)} & 0 \\ 0 & e^{i\phi(t)} \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Calculando o estado evoluído, concluímos que $\hat{\rho}(t_{1 \rightarrow 2}) = \hat{\rho}(0)$, independentemente de como a variação $\nu(t)$ é implementada. Usando a definição (20), podemos calcular o trabalho do processo, obtendo

$$\begin{aligned} \langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle &= \text{Tr}[\hat{H}(t_f)\hat{\rho}(t_f)] - \text{Tr}[\hat{H}(t_0)\hat{\rho}(t_0)] \\ &= (\nu_1 - \nu_2) \tanh(\beta\nu_1). \end{aligned} \quad (40)$$

Podemos agora discutir a produção de entropia em cada processo exemplificado acima. Para estimá-la no caso da termalização, precisaríamos de detalhes sobre a estrutura do reservatório e a forma da interação com o qubit. Ao considerarmos um reservatório térmico suficientemente grande⁶, interagindo fracamente com o qubit, é de se esperar que o contato com o qubit não seja capaz de promover mudanças apreciáveis no estado do reservatório. Não haverá troca de informação entre estes dois sistemas. Esse regime é conhecido como Markoviano e uma forma de descrever a dinâmica da termalização considera uma equação mestra GKLS⁷ [37] para $\hat{\rho}_S(t)$. Deste modo, como $\hat{\rho}_E(t) = \hat{\rho}_E(0)$ e $I(\hat{\rho}_S(t) : \hat{\rho}_E(t)) = 0$, é razoável esperar que não haja produção de entropia. Na prática, essa é apenas uma aproximação: σ seria pequena.

Já no protocolo de trabalho, a relação (29) pode ser convenientemente evocada. O Hamiltoniano escolhido para efetuar o controle é particular, já que não altera o estado inicial independente da dinâmica de $\nu(t)$. A produção de entropia é, portanto, nula. A situação seria diferente se a direção de $\hat{H}_S(t > 0)$ diferísse daquela do estado inicial, como por exemplo, $\hat{H}_S(t > 0) = \nu'(t)\hat{\sigma}_x$. Neste caso, a evolução levaria à criação de coerências no estado $\hat{\rho}_S(t)$, a depender da velocidade do processo.

2.2.4. Recursos termodinâmicos quânticos

Fortuitamente, a visão informacional da Termodinâmica destaca o papel da coerência e do emaranhamento como recursos para extrair/armazenar trabalho. Um sistema suficientemente coerente pode realizar mais trabalho do

que um sistema em um estado clássico. Este curioso fato leva à noção de vantagem termodinâmico-quântica devido à coerência. Outro recurso é o emaranhamento, já que um sistema bipartido emaranhado pode trocar informação e energia entre suas subpartes. Surpreendentemente, pode-se extrair trabalho de um sistema quântico emaranhado com um único reservatório térmico [38], algo impossível na termodinâmica clássica.

A ideia de emaranhamento como recurso inspirou trabalhos estudando máquinas térmicas baseadas em sistemas de muitas partículas quânticas interagindo entre si. O trabalho “Supremacia de máquinas térmicas de muitos corpos”⁸ [39] demonstra que a eficiência para N partículas interagentes e, portanto, emaranhadas, é amplificada em relação ao mesmo sistema na ausência de interações. Esse ganho é tal que o trabalho total do sistema não-interagente é $W_{NI} = NW_i$, onde W_i é o trabalho individual de uma partícula. O sistema interagente tem uma escala diferente $W_I = O(N)W_i$, com $O(N)$ sendo uma função de ordem mais alta que a linear $O(N) \propto N$.

3. Aplicações: Máquinas Térmicas e Baterias Quânticas

Como mencionado na introdução, a primeira proposta de máquina térmica quântica foi concebida por Scovil e Schultz-DuBois na década de 60 [25]. No protótipo analisado no trabalho, um maser de três níveis, onde os níveis mais extremos (1 e 3) foram acoplados a um reservatório quente, enquanto que os dois mais altos (2 e 3) foram acoplados a um reservatório frio. Especificamente, no ciclo de operação, para cada *quantum* $h\nu_P$ de energia fornecido pelo reservatório quente, um *quantum* $h\nu_S$ seria transferido para o reservatório frio. Demonstrou-se que a eficiência desse ciclo seria limitada pela eficiência de Carnot, com a igualdade ocorrida quando há inversão de populações.

Em 2019, pesquisadores brasileiros implementaram experimentalmente um ciclo de Otto quântico, também conhecido como motor de calor, utilizando o núcleo de clorofórmio enriquecido (CHCl_3) como sistema de spin 1/2 – sendo o Carbono-13 e o Hidrogênio-1 os átomos empregados como canais quânticos correspondentes às temperaturas fria e quente, respectivamente – e a técnica de ressonância magnética nuclear para manipulá-lo [29]. Esse trabalho representa um marco na área de termodinâmica quântica por apresentar uma das primeiras demonstrações experimentais de conceitos teóricos. Essa prova de princípio elevou a área como um campo experimentalmente viável e com potencial para o desenvolvimento de aplicações práticas de máquinas térmicas operando em escalas quânticas.

Esse ciclo compõe-se de duas transformações isocóricas e duas adiabáticas. Uma ilustração é apresentada

⁶ Aqui, grande significa que a dimensão do espaço de Hilbert é muito maior do que a do qubit.

⁷ Na literatura, recorrentemente referida como equação de Lindblad.

⁸ Tradução literal de “Supremacy of many-body heat engines”.

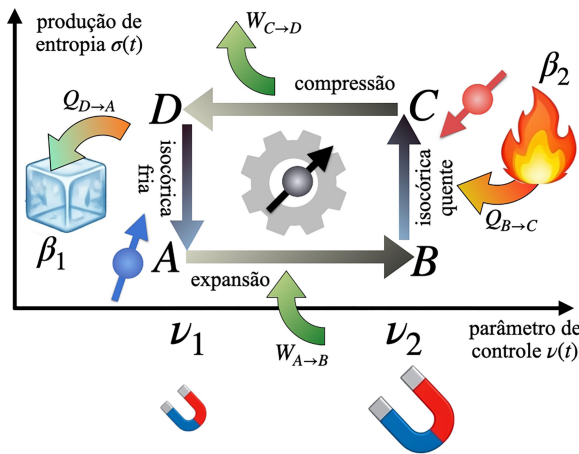


Figura 7: Ciclo de Otto de um qubit. O ciclo é composto de quatro etapas. Em A , o spin é preparado em um estado inicialmente frio após termalizar com um reservatório frio cuja temperatura inversa é β_1 . Entre $A \rightarrow B$, um campo de radiofrequência modulado no tempo é aplicado ao spin. A variação de ν_1 a ν_2 funciona como a etapa de expansão adiabática. O trabalho injetado no spin é $W_{A \rightarrow B}$. No ponto B , a modulação é desligada, e o spin termaliza com um reservatório quente, a temperatura inversa β_2 , absorvendo calor $Q_{B \rightarrow C}$. No ponto C , a modulação do campo é ligada na direção reversa, equivalendo a uma compressão adiabática. O trabalho extraído é $W_{C \rightarrow D}$ do spin. Finalmente, o campo é desligado e há transferência de calor $Q_{D \rightarrow A}$ para um banho frio.

na Figura 7. Pulsos de radiofrequência inicializam o spin nuclear do Carbono-13 em um estado de pseudo-equilíbrio $\hat{\rho}_{\beta_1}$, associado a uma temperatura fria, descrita por β_1 . Então, ocorre a etapa de expansão descrita por uma evolução unitária U_τ , onde trabalho é inserido e o gap de energia do spin nuclear se expande, modulado por $\nu(t)$. Supondo, por simplicidade, que os pulsos de radiofrequência emitidos possuem apenas componentes na direção $\hat{z}$, é possível calcular esse trabalho médio injetado no processo de expansão ($W_{A \rightarrow B}$), em termos do parâmetro de controle $\nu(t)$, ou seja, $W_{A \rightarrow B} = \frac{\hbar}{2}(\nu_2 - \nu_1) \left[\tanh\left(\frac{\beta_1 \hbar \nu_1}{2}\right) \right]$, tal como feito na equação (40).

Calor é, então, absorvido pelo Carbono-13 durante o processo $B \rightarrow C$, em que o estado encontra-se em contato com o banho quente, e também pode ser calculado resultando em $Q_{B \rightarrow C} = -\frac{\hbar \nu_2}{2} \left[\tanh\left(\frac{\hbar \beta_2 \nu_2}{2}\right) - \tanh\left(\frac{\hbar \beta_1 \nu_1}{2}\right) \right]$. Em seguida, trabalho é extraído durante o processo adiabático de compressão $W_{C \rightarrow D} = \frac{\hbar}{2}(\nu_1 - \nu_2) \left[\tanh\left(\frac{\beta_2 \hbar \nu_2}{2}\right) \right]$ e, por fim, durante a última etapa do ciclo, na transformação isocórica fria, o spin entra em contato com o reservatório frio e cede calor para ele $Q_{D \rightarrow A} = -\frac{\hbar \nu_1}{2} \left[\tanh\left(\frac{\hbar \beta_1 \nu_1}{2}\right) - \tanh\left(\frac{\hbar \beta_2 \nu_2}{2}\right) \right]$.

Calculando a eficiência η pela equação (24), obtemos

$$\eta_{Otto} = -\frac{W_{total}}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2}. \quad (41)$$

Nota-se que η_{Otto} independe das temperaturas dos reservatórios (β_1 e β_2) e dos detalhes dos estados térmicos, mas depende apenas dos parâmetros associados aos pulsos de radiofrequência ν_1 e ν_2 , que por sua vez, estão associados a diferentes níveis de energia. Para que o ciclo de Otto de fato atue como um motor, é necessário que o estado absorva calor no processo $B \rightarrow C$ ($Q_{B \rightarrow C} > 0$) e rejeite calor em $D \rightarrow A$ ($Q_{D \rightarrow A} < 0$). Dessa condição, encontra-se

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} > \frac{\beta_2}{\beta_1}. \quad (42)$$

Portanto, de fato, o ciclo de Otto possui eficiência inferior ao ciclo de Carnot (24), uma vez que da equação (42), temos

$$1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} < 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (43)$$

$$\eta_{Otto} \leq \eta_{Carnot}, \quad (44)$$

onde $T_c = 1/k_B \beta_1$ e $T_h = 1/k_B \beta_2$.

Além deste trabalho, destacam-se outros experimentos para simular máquinas térmicas quânticas em diversas plataformas físicas.

3.1. Demonstrações experimentais de máquinas térmicas

- **Ressonância Magnética Nuclear (RMN);**
A RMN foi uma das primeiras plataformas a implementar com sucesso ciclos termodinâmicos, como o de Otto. No trabalho [29] discutido acima, um spin nuclear de uma molécula de clorofórmio foi utilizado como substância de trabalho para emular um ciclo de Otto. Experimentos de TQ baseados em RMN garantiram provas de princípio para sistemas que representam poucos qubits.
- **Pontos quânticos (quantum dots);**
Pontos quânticos são estruturas nanoscópicas constituídas por camadas semicondutoras nas quais é possível controlar o tunelamento de elétrons [40]. Estes dispositivos são a base para estudar “átomos artificiais” e transistores quânticos. Diversos experimentos de TQ basearam-se em pontos quânticos. Em destaque, o trabalho [41] demonstrou a operação de um motor quântico de alta eficiência mantendo potência finita.
- **Vacâncias de nitrogênio em diamante**
A mera substituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio no diamante permite explorar uma série de efeitos quânticos. Um trabalho recente [42] demonstrou o uso deste sistema para uma máquina térmica na qual efeitos quânticos podem ser de fato medidos.

- Átomos frios;
Átomos frios em redes ópticas são plataformas amplamente exploradas na área de matéria condensada para estudar fenômenos emergentes em sistemas de muitas partículas. Feixes de laser ultra-focados permitem aprisionar e controlar átomos tanto a nível individual como gerar emaranhamento entre eles. O trabalho [43] apresenta um dos primeiros experimentos de máquina de muitas partículas, explorando transições entre estatística bosônica e fermiônica como combustível para trabalho.
- Computadores quânticos;
O advento de diferentes hardwares para computação quântica [44] inspirou seu uso para experimentos de TQ. Um dos trabalhos mais recentes [45] apresenta um circuito quântico para simular uma máquina térmica de dois qubits capaz de superar a eficiência de Carnot através do consumo de emaranhamento.

Uma discussão aprofundada sobre os desafios atuais na adaptação dos atuais experimentos para aplicações práticas é discutida em um artigo dedicado [46] e também no recente *roadmap* [47].

3.2. Baterias quânticas

Uma bateria é um dispositivo capaz de armazenar e liberar energia. Logo, uma bateria quântica é uma espécie de mecanismo que utiliza sistemas quânticos para essa mesma tarefa, tendo como diferencial o fato de que podem ser carregadas e descarregadas através de operações que geram superposições coerentes entre os estados [48]. Em princípio, qualquer sistema quântico de dimensão d e Hamiltoniano interno da forma

$$\hat{H}_B = \sum_{k=1}^d \epsilon_k |\epsilon_k\rangle \langle \epsilon_k|, \quad (45)$$

e níveis de energia tal que $\epsilon_k < \epsilon_{k+1}$, pode atuar como uma bateria quântica [49]. Uma variedade de sistemas podem ser utilizados como baterias quânticas, dentre eles qubits supercondutores, pontos quânticos semicondutores [50], spins em um campo magnético [51], estados de um campo eletromagnético confinados em uma cavidade fotônica [52] e outros mais.

Dentre os principais problemas a serem estudados envolvendo baterias quânticas está a compreensão de como as correlações quânticas podem atuar como recurso para extração e carregamento, protocolos que maximizam a eficiência e precisão de carregamento e métodos para prevenção de perda de energia devido à interações com o ambiente. Em particular, emaranhamento e discórdia quântica [51, 53, 54] foram recursos investigados nesse contexto. Outras questões permanecem inexploradas, tal como potência absoluta e tempo de vida de armazenamento de energia.

3.2.1. Ergotropia

Uma das questões fundamentais para esse tipo de dispositivo consiste em protocolos para maximizar a extração de trabalho. Dado um sistema S , fora do equilíbrio e termicamente isolado, descrito por uma matriz densidade $\hat{\rho}_S$, a máxima quantidade de trabalho que pode ser extraída de S por meio de transformações cíclicas unitárias é chamada de ergotropia [30] e pode ser calculada como

$$\mathcal{W} = \text{Tr}[\hat{H}_B \hat{\rho}_S(0)] - \min_U \text{Tr}[\hat{H}_B \hat{\rho}_S(\tau)], \quad (46)$$

onde $\hat{\rho}_S(\tau) = U \hat{\rho}_S(0) U^\dagger$. O trabalho extraído do sistema, nesse contexto, é definido como a seguinte diferença entre energias médias entre o estado inicial $\hat{\rho}_S(0)$ e o estado final $\hat{\rho}_S(\tau)$

$$W_{ext} = \text{Tr}[\hat{\rho}_S(0) \hat{H}_B] - \text{Tr}[\hat{\rho}_S(\tau) \hat{H}_B]. \quad (47)$$

A evolução do sistema no tempo é descrita por $\hat{H}(t) = \hat{H}_B + V(t)$, onde $V(t)$ é um potencial arbitrário – nulo nos instantes $t = 0$ e $t = \tau$, caracterizando o processo como cíclico – que atua como o parâmetro de controle externo e é associado à transferência de trabalho. Para que trabalho possa ser extraído de $\hat{\rho}_S$, esse estado necessita ser um estado ativo, ou ainda, não passivo. Um estado passivo (σ) é aquele que possui a maior população ocupando o estado mais baixo de energia e assim sucessivamente. Então, quando $\hat{\rho}_S(\tau)$ é passivo significa que não é mais possível extrair trabalho do sistema pois ele já está no nível fundamental de energia. A não-passividade, em outras palavras, define a habilidade de um estado quântico de realizar trabalho [55].

O limite superior da ergotropia é atingido quando o estado final é um estado térmico da forma Gibbsiana. Todos os estados térmicos são passivos e, para sistemas de dois níveis, todos os estados passivos são térmicos.

3.2.2. Vantagem quântica e carregamento

Em relação ao carregamento das baterias, há um limite fundamental proveniente da relação de incerteza entre energia e tempo ($\Delta t \Delta E \geq \hbar$) que impõe um tempo mínimo necessário para efetuar uma evolução unitária, conhecido como “limite de velocidade quântico”⁹ [56]. Esse tempo mínimo para que um estado puro $|\psi\rangle$ evolua para outro estado puro $|\phi\rangle$ por meio de uma operação unitária $U(t)$ gerada por $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + V(t)$ é

$$T(|\psi\rangle, |\phi\rangle) = \hbar \frac{\arccos |\langle \psi | \phi \rangle|}{\min\{E, \Delta E\}}, \quad (48)$$

onde $\arccos |\langle \psi | \phi \rangle|$ é a distância entre os estados $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$, E é a energia média com relação ao tempo e ΔE o desvio padrão de $\hat{H}(t)$. É importante notar que esse resultado é um limite imposto para o menor tempo

⁹ Tradução livre de *quantum speed limit*.

da evolução, a otimização para encontrar o potencial $V(t)$ que faça com que T seja mínimo é um problema conhecido como “braquistócrona quântica”¹⁰ [57].

O tempo é relevante nessas circunstâncias pois a vantagem quântica em relação a protocolos clássicos é definida em termos da potência média de carregamento, isto é, $\langle P \rangle = W/T$, ou seja, o quão rápido é possível carregar a bateria com determinada energia W .

Formalmente, a “vantagem quântica”¹¹ (Γ) é definida em termos das potências médias de carregamento quântica ($\langle P_q \rangle$) – gerada a partir de métodos de carregamento que geram correlações não-clássicas – e clássicas ($\langle P_c \rangle$) [58]

$$\Gamma := \frac{\langle P_q \rangle}{\langle P_c \rangle}, \quad (49)$$

sendo que há vantagem quando $\Gamma > 1$. Esses métodos de carregamento podem ser divididos em duas classes distintas: a primeira delas refere-se ao carregamento local e a segunda ao carregamento global. Para analisar melhor a estrutura desses dois tipos de carregamento, é primordial compreender a estrutura matemática de uma bateria composta. Uma analogia clássica seria, por exemplo, uma bateria eletroquímica, que é composta por diversas pilhas conectadas em série ou em paralelo. Cada pilha, por sua vez, converte energia química em energia elétrica por meio das reações de oxirredução. No caso quântico, cada célula seria o “correspondente quântico” de uma pilha.

Supõe-se, então, que uma bateria seja composta por N células não-interagentes, ou seja, $\bigotimes^N \rho$, e governada por um Hamiltoniano $\hat{H}_B^N$ composto por cópias do Hamiltoniano local $\hat{H}_B$

$$\hat{H}_B^N = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \quad (50)$$

onde $\hat{H}_i = \mathbb{1}_1 \otimes \cdots \otimes \mathbb{1}_{i-1} \otimes \hat{H}_B \otimes \mathbb{1}_{i+1} \cdots \otimes \mathbb{1}_N$. Note que, $\bigotimes^N \sigma_\rho \neq \sigma_{\bigotimes^N \rho}$, isto é, o produto das cópias de um estado passivo σ_ρ não necessariamente será igual ao estado passivo das cópias. Essa divergência dá origem à definição de estados completamente passivos, que são aqueles conjuntos de cópias de ρ que são passivos para qualquer N – e são estados térmicos. Em [49], os autores mostram que é possível calcular a ergotropia de cada cópia $\mathcal{W}(N)$ como

$$\mathcal{W}(N) = \frac{1}{N} \left(\text{Tr}[\hat{H}_B^N \otimes^N \rho] - \text{Tr}[\hat{H}_B^N \sigma_{\bigotimes^N \rho}] \right). \quad (51)$$

No limite em que $N \rightarrow \infty$, a equação (51) torna-se

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \mathcal{W}(N) = \text{Tr}[\hat{H}_B \rho] - \text{Tr}[\hat{H}_B \rho_{Gibbs}]. \quad (52)$$

Ou seja, quanto maior for o número de cópias de ρ , menor será a diferença de energia entre o $\sigma_{\bigotimes^N \rho}$ e $\bigotimes^N \rho_{Gibbs}$. Além disso, em [59] os autores mostram que utilizar operações não-locais não é a única maneira possível de ultrapassar o limite clássico. Para fazê-lo sem operações emaranhantes é necessário realizar mais operações e, conseqüentemente, despende mais tempo.

Retomando os métodos de carregamento, dada uma bateria composta por N células de dimensão d , com Hamiltoniano interno descrito por (50), ao receber energia a bateria parte de um estado fundamental descrito por $|G\rangle = \bigotimes^N |g\rangle$ (descarregada) para um estado excitado $|E\rangle = \bigotimes^N |e\rangle$ (carregada). A principal distinção entre o carregamento local e global é que no local cada célula é carregada independentemente, por meio de interações de um corpo e Hamiltoniano da forma

$$\hat{H}_\parallel^N = \sum_{i=1}^N (-\hat{H}_B + \alpha |e\rangle \langle g| + \alpha^* |g\rangle \langle e|), \quad (53)$$

onde $\alpha \in \mathbb{C}, \alpha \neq 0$. Por outro lado, o carregamento global utiliza-se de interações de N corpos e utiliza um Hamiltoniano global da forma

$$\hat{H}_\#^N = -\hat{H}_B^N + \alpha_N |E\rangle \langle G| + \alpha_N^* |G\rangle \langle E|. \quad (54)$$

Para poder comparar as duas abordagens de forma legítima, impõe-se que a norma dos Hamiltonianos sejam iguais entre si e à uma energia máxima $E_{\max}$. Fazendo isso, encontra-se que $E_{\max} = |\alpha_N| = N|\alpha|$. Essa energia é associada ao tempo mínimo de evolução entre os dois estados, que para o carregamento local é

$$\tau_\parallel = N \frac{N\pi}{2E_{\max}}, \quad (55)$$

e para o carregamento global é

$$\tau_\# = \frac{\pi}{2E_{\max}}. \quad (56)$$

Ou seja, o carregamento local é N vezes maior que o carregamento global. É possível, então, escrever a vantagem quântica como

$$\Gamma = \frac{\langle P_\# \rangle}{\langle P_\parallel \rangle} = \frac{\tau_\parallel}{\tau_\#} = N. \quad (57)$$

Em [48], os autores mostraram que, de fato, o emaranhamento gerado pelo Hamiltoniano global é o responsável por obter uma vantagem que cresce de forma linear com N . Na Figura 8, um esquema com ambos os métodos de carregamento é apresentado.

Até agora, vimos que a figura de mérito da vantagem quântica é associada à razão entre potências médias de carregamento (57) e à escalabilidade com o número de células, apresentada em [58]. Contudo, vale ressaltar que ela não é única. Em 2018, Andolina e colaboradores [60] propuseram analisar o tempo de carregamento, a quantidade máxima de energia que pode ser transferida e

¹⁰ Tradução livre de *quantum brachistochrone*.

¹¹ Tradução livre de *quantum advantage*.

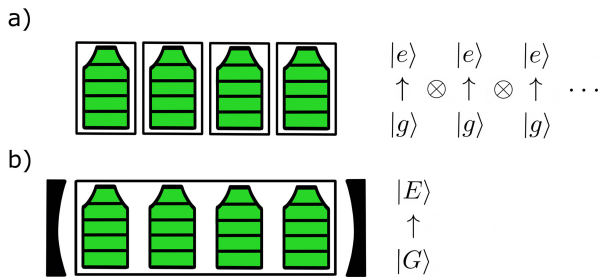


Figura 8: Carregamento a) local, com cada célula sendo levada do estado fundamental ao estado excitado por meio de $H_{\parallel}$ e b) global, com $H_{\perp}$, levando o conjunto de células de $|G\rangle$ para $|E\rangle$, representados de forma ilustrativa.

o tempo médio de carregamento, de modo a distinguir os ganhos de velocidade que emergem de interações de muitos corpos daqueles que resultam puramente da natureza quântica do sistema – buscando, assim, caracterizar uma vantagem genuinamente quântica.

Um trabalho importante nesse contexto foi apresentado em [61], no qual os autores separaram as contribuições das interações coletivas daquelas associadas às correlações quânticas por meio de uma abordagem geométrica, e demonstraram limites tanto para a potência instantânea ($P(t)$) quanto para a potência média ($\langle P \rangle$). Com esses resultados, puderam concluir que a vantagem definida em [58] e [48] decorre, de fato, de correlações não-locais e, portanto, de natureza quântica.

Outra publicação recente [62] investiga as transições de fase quânticas em um sistema de spins integrável – uma cadeia XY de spins interagentes – como estratégia para otimizar o processo de carregamento em baterias quânticas. Nesse estudo, os autores variam um parâmetro de controle associado a um campo externo e observam mudanças significativas na densidade de energia armazenada e na potência, evidenciando que é possível ajustar a performance da bateria por meio desse parâmetro. Diferentemente de trabalhos anteriores, o artigo mostra que a vantagem quântica não decorre apenas das correlações quânticas entre os spins, mas também da manipulação das propriedades críticas associadas à transição de fase quântica.

3.2.3. Modelos de baterias

Como visto, a vantagem quântica genuína surge de efeitos produzidos em baterias de vários corpos. Existem alguns modelos teóricos físicos que descrevem diferentes modelos de baterias quânticas. A seguir descreveremos algumas abordagens.

- **Modelo de Dicke;**
Esse modelo [63] é um exemplo de modelo óptico quântico que descreve a interação entre luz e matéria por meio da interação de N átomos de sistemas de dois níveis e uma cavidade de um único modo. Esse modelo foi pensado para ser implementado

como uma bateria quântica [54] devido ao caráter super-extensivo da radiação emitida pelos átomos que o compõem – isto é, a interação entre os N átomos gera efeitos coletivos que resultam em quantidades macroscópicas que escalam de forma super-extensiva (N^{α} sendo $\alpha > 1$). Esses tais efeitos coletivos são interessantes pois permitem o acoplamento de todos os sistemas de dois níveis durante uma dinâmica fora do equilíbrio, podem ser determinantes na criação de uma vantagem no processo de carregamento, já que há diferença quando ocorre o carregamento global, e são implementáveis experimentalmente.

- **Cadeias de Spin;**
Uma cadeia de spin é um vetor composto por sistemas de dois níveis que interagem uns com os outros de forma controlada. O primeiro modelo de bateria quântica de muitos corpos usando cadeias de spin foi proposto em [51]. Nesse protocolo, o Hamiltoniano da bateria depende de um campo externo de Zeeman e de um parâmetro de anisotropia. Ao variar esse parâmetro, a cadeia pode assumir um regime de Ising, considerando fortemente anisotrópico, com interações predominantemente sob o eixo z e caracterizando o carregamento como coletivo, ou um regime de Heisenberg, acoplamento isotrópico, com interações em x , y e z , e dinâmica de carregamento paralelo. O acoplamento de Ising, nesse caso, gera uma potência de carregamento maior que o de Heisenberg.
- **Baterias Bosônicas;**
Esse modelo caracteriza-se por ser constituído por um conjunto de osciladores harmônicos [52]. Nesse caso, não há um Hamiltoniano de carregamento, a bateria parte de um estado térmico e é carregada por meio de evoluções unitárias Gaussianas, pois estas são operações que podem ser implementadas com maior facilidade. Então, os autores calculam as flutuações de energia e de trabalho durante esse processo e utilizam-nas para otimizar o processo de carregamento.
Esses modelos apenas demonstram a variabilidade de formas, teóricas e experimentais, possíveis de se construir baterias quânticas.

4. Desafios Atuais e Perspectivas

Assim como a própria Mecânica Quântica ainda possui diversas questões em aberto, com a Termodinâmica Quântica não é diferente. Apesar de ter evoluído significativamente nos últimos anos, existem ainda várias perguntas a serem respondidas e, principalmente, a serem formuladas. Até agora as máquinas térmicas, ciclos termodinâmicos e definições mais fundamentais de propriedades termodinâmicas já foram revisitados sob as lentes da Mecânica Quântica. Contudo, muitas redefinições permanecem distantes de serem consensuais

ou ainda permanecem inexploradas, como mostra detalhadamente o artigo [47].

Dentre as questões mais gerais da área que permanecem abertas está a compreensão do papel da coerência quântica para demonstrar vantagem termodinâmico-quântica em tecnologias diversas como relógios e computadores quânticos. Além disso, entender os efeitos do acoplamento em ciclos termodinâmicos e calcular a produção de entropia para sistemas de muitos corpos é deveras desafiador. Por um lado, faltam métodos analíticos e numéricos capazes de tratar esses sistemas a nível de modelos. Por outro, o acesso experimental a quantidades de interesse é extremamente custoso e, assim, tornam convidativas abordagens alternativas para definir estas quantidades em termos de medidas implementáveis.

Da perspectiva das baterias quânticas, as principais dificuldades encontram-se no âmbito experimental e técnico. A implementação prática do carregamento global, por exemplo, consiste em um desses grandes desafios.

Do ponto de vista experimental, há, ainda, muitas dificuldades a serem superadas até que aplicações práticas possam ser utilizadas em tecnologias quânticas 2.0. A colaboração ativa da comunidade viabilizará progressos teóricos e experimentais com impacto real na vida cotidiana.

Agradecimentos

Agradecemos Ivan Medina pelos comentários. M.E.R.F. agradece o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), projetos 88887.602269/2021-00 e 88887.883977/2023-00. A.C.S.C. e K.Z. tiveram apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), projetos 308730/2023-2 e 305665/2025-1, respectivamente.

Disponibilidade de Dados

Todo o conjunto de dados suportando os resultados deste estudo está publicado no artigo.

Referências

- [1] A. Einstein, em: *Albert Einstein: Philosopher–Scientist*, editado por P.A. Schilpp (Open Court Publishing Company, Evanston, 1949), v. 7.
- [2] E. Hobsbawm, *The Age of Revolution: Europe 1789–1848* (Weidenfeld & Nicolson/World Publishing, London, 1962).
- [3] T. Savery, *The Miner's Friend: or, An Engine to Raise Water by Fire* (S. Crouch, London, 1827).
- [4] R. Cavagnoli, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **47**, e20240367 (2025).
- [5] N.L.S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire and on Machines Fitted to Develop That Power* (Dover Publications, New York, 1986).
- [6] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, New York, 1985).
- [7] W. Nernst, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1906**, 1 (1906).
- [8] R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie* **125**, 353 (1865).
- [9] J.C. Maxwell, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **157**, 49 (1867).
- [10] L. Boltzmann, *Wiener Berichte, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe* **76**, 373 (1877).
- [11] M. Planck, *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901).
- [12] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [13] A. Einstein, B. Podolsky e N. Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [14] E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **23**, 807 (1935).
- [15] R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki e K. Horodecki, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 865 (2009).
- [16] C.E. Shannon, *A Mathematical Theory of Communication* (The Bell System Technical Journal, New York, 1948).
- [17] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics: New Edition* (Princeton University Press, Princeton, 2018).
- [18] J. von Neumann e O. Morgenstern, *Theory of Games and Economic Behavior* (Princeton University Press, Princeton, 1944).
- [19] J. von Neumann, *Zeitschrift für Physik* **57**, 30 (1929).
- [20] R. Landauer, *IBM Journal of Research and Development* **5**, 183 (1961).
- [21] P. Chattopadhyay, A. Misra, T. Pandit e G. Paul, *Reports on Progress in Physics* **88**, 086001 (2025).
- [22] C.H. Bennett, *IBM Journal of Research and Development* **17**, 525 (1973).
- [23] A. Oliveira Junior, J.B. Brask e R. Chaves, *PRX Quantum* **6**, 030201 (2025).
- [24] C.H. Bennett, *International Journal of Theoretical Physics* **21**, 905 (1982).
- [25] H.E.D. Scovil e E.O. Schulz-DuBois, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 262 (1959).
- [26] T.B. Batalhão, A.M. Souza, L. Mazzola, R. Auccaise, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira, J. Goold, G. De Chiara, M. Paternostro e R.M. Serra, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 140601 (2014).
- [27] P.A. Camati, J.P.S. Peterson, T.B. Batalhão, K. Micadei, A.M. Souza, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira e R.M. Serra, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 240502 (2016).
- [28] K. Micadei, J.P.S. Peterson, A.M. Souza, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira, G.T. Landi, T.B. Batalhão, R.M. Serra e E. Lutz, *Nature Communications* **10**, 2456 (2019).
- [29] J.P.S. Peterson, T.B. Batalhão, M. Herrera, A.M. Souza, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira e R.M. Serra, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 240601 (2019).
- [30] A.E. Allahverdyan, R. Balian e T.M. Nieuwenhuizen, *Europhysics Letters* **67**, 565 (2004).
- [31] R. Alicki, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **12**, L103 (1979).
- [32] S. Alipour, F. Benatti, F. Bakhshinezhad, M. Afsary, S. Marcantoni e A.T. Rezakhani, *Scientific Reports* **6**, 35568 (2016).

- [33] H. Weimer, M.J. Henrich, F. Rempp, H. Schröder e G. Mahler, *Europhysics Letters* **83**, 30008 (2008).
- [34] F. Hiai e D. Petz, *Communications in Mathematical Physics* **143**, 99 (1991).
- [35] H. Umegaki, *Kodai Mathematical Seminar Reports* **14**, 59 (1962).
- [36] D. De Santis, M. Johansson, B. Bylicka, N.K. Bernardes e A. Acín, *Phys. Rev. A* **102**, 012214 (2020).
- [37] C.A. Brasil, F.F. Fanchini e R.J. Napolitano, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **35**, 1 (2013).
- [38] M.O. Scully, M.S. Zubairy, G.S. Agarwal e H. Walther, *Science* **299**, 862 (2003).
- [39] J. Jaramillo, M. Beau e A. del Campo, *New Journal of Physics* **18**, 075019 (2016).
- [40] A.J. Chiquito, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **23**, 159 (2001).
- [41] M. Josefsson, A. Svilans, A.M. Burke, E.A. Hoffmann, S. Fahlvik, C. Thelander, M. Leijnse e H. Linke, *Nature Nanotechnology* **13**, 920 (2018).
- [42] J. Klatzow, J.N. Becker, P.M. Ledingham, C. Weinzetl, K.T. Kaczmarek, D.J. Saunders, J. Nunn, I.A. Walmsley, R. Uzdin e E. Poem, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 110601 (2019).
- [43] J. Koch, K. Menon, E. Cuestas, S. Barbosa, E. Lutz, T. Fogarty, T. Busch e A. Widera, *Nature* **621**, 723 (2023).
- [44] F.S.T.L. Pires, N.W. Lima, P.T.A. Muzy e W.R.M. Rabelo, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **46**, e20240225 (2024).
- [45] M. Herrera, J.H. Reina, I. D'Amico e R.M. Serra, *Physical Review Research* **5**, 043104 (2023).
- [46] N.M. Myers, O. Abah e S. Deffner, *AVS Quantum Science* **4**, 027101 (2022).
- [47] S. Campbell, I. D'Amico, M.A. Ciampini, J. Anders, N. Ares, S. Artini, A. Auffèves, L.B. Otfelie, L.P. Bettmann, M.V.S. Bonança et al., *arXiv:2504.20145* (2025).
- [48] F. Binder, S. Vinjanampathy, K. Modi e J. Goold, *Physical Review E* **91**, 032119 (2015).
- [49] R. Alicki e M. Fannes, *Physical Review E* **87**, 042123 (2013).
- [50] I.M. Buy Wenniger, S.E. Thomas, M. Maffei, S.C. Wein, M. Pont, N. Belabas, S. Prasad, A. Harouri, A. Lemaître, I. Sagnes et al., *Physical Review Letters* **131**, 260401 (2023).
- [51] T.P. Le, J. Levinsen, K. Modi, M.M. Parish e F.A. Pollock, *Physical Review A* **97**, 022106 (2018).
- [52] N. Friis e M. Huber, *Quantum* **2**, 61 (2018).
- [53] K. Modi, H. Cable, M. Williamson e V. Vedral, *Phys. Rev. X* **1**, 021022 (2011).
- [54] D. Ferraro, M. Campisi, G.M. Andolina, V. Pellegrini e M. Polini, *Physical Review Letters* **120**, 117702 (2018).
- [55] W. Niedenzu, D. Gelbwaser-Klimovsky, A.G. Kofman e G. Kurizki, *New Journal of Physics* **18**, 083012 (2016).
- [56] S. Deffner e E. Lutz, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **46**, 335302 (2013).
- [57] A. Borrás, C. Zander, A.R. Plastino, M. Casas e A. Plastino, *Europhysics Letters* **81**, 30007 (2007).
- [58] F. Campaioli, F.A. Pollock, F.C. Binder, L.C. Céleri, J. Goold, S. Vinjanampathy e K. Modi, *Physical Review Letters* **118**, 150601 (2017).
- [59] K.V. Hovhannisyan, M. Perarnau-Llobet, M. Huber e A. Acín, *Physical Review Letters* **111**, 240401 (2013).
- [60] G.M. Andolina, D. Farina, A. Mari, V. Pellegrini, V. Giovannetti e M. Polini, *Phys. Rev. B* **98**, 205423 (2018).
- [61] S. Julià-Farré, T. Salamon, A. Riera, M.N. Bera e M. Lewenstein, *Phys. Rev. Res.* **2**, 023113 (2020).
- [62] R. Grazi, D. Sacco Shaikh, M. Sassetti, N. Traverso Ziani e D. Ferraro, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 197001 (2024).
- [63] R.H. Dicke, *Physical Review* **93**, 99 (1954).