

Grandezas termodinâmicas em sistemas quânticos: um desafio fundamental

Luís Rodrigo Neves¹

¹ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

Resumo

É possível falar em uma termodinâmica de sistemas físicos elementares, constituídos de poucos átomos, que sofrem processos longe do equilíbrio e só podem ser descritos adequadamente pela Mecânica Quântica? Nas últimas décadas, avanços teóricos e tecnológicos têm fomentado um crescente interesse em perguntas como essa. Apesar do progresso real, ainda há dúvida até mesmo sobre como devem ser definidas as grandezas termodinâmicas básicas em contextos tão exóticos. Neste artigo, vamos contextualizar e apresentar alguns desses avanços e discussões atuais.

1. Introdução

A Termodinâmica é uma das teorias físicas mais bem estabelecidas e amplamente aplicáveis. Ela encontra vasta aplicação nas ciências naturais e engenharias, além de ter lugar de destaque entre as teorias fundamentais da Física, impondo limites sobre as transformações possíveis entre formas de energia e enriquecendo nosso entendimento sobre questões tão cruciais como o próprio fluxo do tempo.

Aqui, quando falamos em Termodinâmica, fazemos alusão a uma teoria bem estabelecida, desenvolvida principalmente a partir do século XIX com o trabalho pioneiro de Carnot [1], e que já se havia consolidado no início do século XX (ver por exemplo [2]). Duas condições básicas se impõem para que essa teoria se aplique: os corpos estudados (i) devem ser macroscópicos; e (ii) devem estar em equilíbrio (térmico) ou, no máximo, sofrendo processos entre estados de equilíbrio [2–4].

Nota-se a centralidade dos estados de equilíbrio dos corpos. Toda a descrição termodinâmica é ancorada nesses estados e, em particular, aí reside um dos aspectos mais elegantes dessa teoria: poucas variáveis determinam completamente um estado de equilíbrio. Por exemplo, no caso de um dado fluido de um único componente, a despeito da quantidade enorme de átomos que ali existem, para uma descrição completa do seu estado macroscópico (de equilíbrio) basta conhecer três quantidades – tipicamente pressão, volume e temperatura [3].

As previsões feitas pela Termodinâmica são sintetizadas em quatro leis, das quais destacamos duas [4]:

Primeira Lei: O calor é uma forma de energia em trânsito, e a energia total do Universo é conservada em qualquer processo físico.

Segunda Lei: A entropia de um sistema fechado nunca diminui e, após a remoção de um vínculo interno, tende ao máximo valor possível.

A Primeira Lei reforça a conservação de energia incluindo o calor no balanço energético; por sua vez, a Segunda está intimamente relacionada à seta do tempo, determinando o sentido do fluxo espontâneo do calor (do mais quente para o mais frio) e limitando a possibilidade de conversão de calor em trabalho [5]. Elas podem ser sintetizadas, respectivamente, nas seguintes expressões matemáticas:

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

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

onde U é a energia interna de um corpo, Q e W são o calor e o trabalho transferidos do ambiente para o mesmo corpo, e S é a entropia de um sistema fechado. A nossa discussão mais adiante será dedicada a essas quatro grandezas fundamentais. Há ainda a Lei Zero, que estabelece a transitividade do equilíbrio mútuo entre corpos; e a Terceira Lei, que estabelece que a entropia de qualquer corpo tende a uma constante quando a sua temperatura tende ao zero absoluto [4, 5].

Costuma-se dizer que as leis da Termodinâmica são empíricas por natureza: elas foram formuladas a partir de exaustivas observações experimentais, sem a necessidade de se justificarem por princípios mais elementares, e relacionam grandezas definidas operacionalmente. Em particular, a Segunda Lei, talvez a mais fascinante delas, é difícil de se justificar somente nos termos até aqui postos. Da necessidade de compreender as leis da Termodinâmica a partir de uma descrição mais minuciosa dos elementos que compõem os corpos macroscópicos surgiu a Mecânica Estatística.

Usamos o termo Mecânica Estatística também para nos referirmos a uma teoria de equilíbrio, “irmã mais nova” da Termodinâmica, que já se encontrava sistematizada no início do século XX nas formulações de Gibbs (ver [6]). O seu escopo de aplicação coincide com o da Termodinâmica, mudando a escala da formulação: os princípios da Mecânica Estatística se referem diretamente ao comportamento (estatístico) dos átomos ou moléculas que constituem um corpo, estabelecendo-se a relação entre esse “mundo microscópico” e o “mundo macroscópico” das grandezas termodinâmicas. Em particular, a entropia adquire significado muito mais revelador a partir da relação de Boltzmann,

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3)$$

sendo função de Ω , a quantidade de estados microscópicos hipotéticos compatíveis com um dado estado de equilíbrio macroscópico e k_B a constante de Boltzmann.

Hoje, o termo “mecânica estatística” ou “física estatística” refere-se não somente à teoria de equilíbrio que acabamos de delimitar, mas também a toda uma área de pesquisa extremamente ativa que representa, em certo sentido, a generalização daquela teoria para novos escopos. Uma das linhas de avanço nesse campo busca justamente estender a descrição estatística e termodinâmica para corpos fora do equilíbrio.

A ruptura com a hipótese de equilíbrio pode ser rastreada até à primeira metade do século XX, quando se desenvolveu a chamada teoria de resposta linear para corpos próximos ao equilíbrio (ver por exemplo [7]). Algumas décadas depois, começaram a se desenvolver importantes resultados gerais em mecânica estatística longe do equilíbrio. Um marco importante nesse desenvolvimento foi o trabalho de Jarzynski em 1997 [8], que inaugurou a era dos chamados teoremas de flutuação.

Os teoremas de flutuação se destacam por sua generalidade e simplicidade. Em geral, requer-se apenas que o sistema de interesse esteja em equilíbrio ao início e ao final do processo. Enquanto a Termodinâmica usual prevê nessas situações apenas desigualdades (manifestações da Segunda Lei), os teoremas de flutuação levam em conta toda a distribuição de probabilidades das quantidades de interesse para obter igualdades precisas, das quais as desigualdades usuais podem ser deduzidas. Ainda, essas relações introduzem vínculos entre grandezas de equilíbrio e variáveis medidas em processos longe do equilíbrio. O exemplo por excelência é a igualdade de Jarzynski [8],

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (4)$$

onde W é o trabalho externo sobre o sistema, ΔF a variação de energia livre (potencial de Helmholtz) entre dois estados de equilíbrio, β a temperatura inversa ($\beta = 1 / k_B T$), e $\langle \cdot \rangle$ denota uma média sobre várias realizações do processo.

Além de sua relevância teórica, os teoremas de flutuação abriram as portas para a investigação da termodinâmica de sistemas na escala nanométrica, em que o equilíbrio nem sempre é alcançado em tempo hábil e as flutuações se tornam relevantes. Com efeito, a manipulação e monitora-

mento de sistemas nessa escala, particularmente moléculas de interesse biológico, já se tornavam uma realidade na virada entre os séculos XX e XXI [9]. Para uma introdução aos teoremas de flutuação, indicamos a referência [10].

2. Uma nova área de investigação em Física

Como vimos, os rápidos desenvolvimentos na virada deste século ajudaram a estabelecer uma descrição termodinâmica para sistemas cada vez menores e longe do equilíbrio. No entanto, esses resultados iniciais foram restritos a sistemas cujos constituintes elementares são regidos pelas leis da Mecânica Clássica, impondo uma importante limitação tanto teórica quanto prática.

De um lado, já está estabelecido desde a primeira metade do século XX que matéria e energia, no nível mais fundamental e nas menores escalas, não podem ser descritas em última instância pela física clássica, exigindo um arcabouço teórico mais refinado e bem menos intuitivo, a Mecânica Quântica (ou Teoria Quântica de forma mais geral). Por sua vez, os rápidos avanços experimentais nas últimas décadas tornaram corriqueira a manipulação e controle de átomos e fótons individuais, passando pela verificação laboratorial dos aspectos mais extraordinários da Teoria Quântica [11] e culminando na intensa busca pelo aproveitamento tecnológico dessa nova gama de fenômenos – as chamadas tecnologias quânticas de segunda geração [12, 13].¹

Em conjunto, esses desenvolvimentos teóricos e experimentais despertaram um crescente interesse da comunidade pela possibilidade de expandir a termodinâmica para sistemas inerentemente quânticos, geralmente fora do equilíbrio, bem como demonstrar de que forma os fundamentos quânticos da matéria dão origem ao comportamento termodinâmico observado na escala macroscópica. Assim, surge uma nova e independente área de investigação na física contemporânea: a *termodinâmica quântica*.

Os primeiros germes da termodinâmica quântica aparecem no final da década de 1970, com destaque para os trabalhos de Alicki [15]. Mas é nos anos 2000, notadamente a partir do esforço em estender os teoremas de flutuação para sistemas quânticos, que essa área começa a se diferenciar e tomar forma; vale ver por exemplo [16, 17]. Desde então, o número de estudos na área vem crescendo vertiginosamente, tendo como pano de fundo questões amplas como: (i) as leis da Termodinâmica podem ser generalizadas para sistemas quânticos fora do equilíbrio? (ii) é possível entender essas mesmas leis como consequência da dinâmica dos átomos e moléculas, tal como descrita, em detalhes, pela Mecânica Quântica? (iii) quais as consequências práticas dessa eventual unificação?

Nesse contexto, muitos dos esforços vão no sentido de compreender e desenvolver as máquinas térmicas quânticas ou, mais genericamente, máquinas quânticas. Com efeito, o advento das tecnologias quânticas (de segunda geração) traz à tona a possibilidade de implementar dis-

¹ A história das inovações experimentais pioneiras em que se baseiam as tecnologias quânticas está intimamente conectada ao Nobel de Física de 2022, entregue a Aspect, Clauser e Zeilinger [14].

positivos que transformam energia a partir de uma “substância de trabalho” inerentemente quântica, e procura-se entender se os fenômenos inerentemente quânticos, como coerência e emaranhamento, podem ser explorados no sentido de melhorar o desempenho dessas máquinas [18].

As máquinas quânticas têm sido amplamente estudadas tanto em teoria como em laboratório, e recentemente atingiu-se um marco importante com a verificação experimental de que uma máquina operando em estado de superposição coerente pode desenvolver maior potência do que uma equivalente clássica [19].

Outro aspecto fundamental diz respeito à relação entre termodinâmica e informação. Desde a introdução do “paradoxo do demônio” por Maxwell ainda no século XIX, passando pela equivalência entre irreversibilidade computacional e irreversibilidade termodinâmica formulada no princípio de Landauer, e o posterior emprego deste princípio feito por Bennett para “salvar” a Segunda Lei, tem ficado claro que um entendimento profundo da termodinâmica passa pelo tratamento teórico da informação.² Por exemplo, a entropia de Boltzmann (equação 3) pode ser vista como um caso particular da entropia de Shannon, que quantifica a falta de informação sobre o valor de uma variável aleatória – neste caso, o estado microscópico de um sistema físico (ver a Secção 4). Como sintetizaria Landauer: a informação é física [21], isto é, não se trata de um ente abstrato, mas de um recurso físico finito que deve ser contabilizado quando tratamos sistemas físicos que envolvem o uso de informação.

Ocorre que também a Mecânica Quântica revolucionou a nossa percepção sobre informação. O uso de estados quânticos para codificar informação deu origem a todo um campo já bem consolidado na física contemporânea, a informação quântica [22]. Os computadores quânticos, estudados teoricamente desde o século passado [23, 24], também já se tornaram uma realidade experimental [25] e com efeito constituem o exemplo mais emblemático e pioneiro entre as tecnologias quânticas.

Nesse contexto, a termodinâmica quântica também busca aprofundar nosso entendimento da relação entre termodinâmica e informação. Um exemplo são as correlações quânticas, aspecto informacional mais eminente dos sistemas quânticos, e cuja importância para a termodinâmica desses sistemas tem sido amplamente estudada (ver por exemplo [26]).

Por sua própria natureza, a termodinâmica quântica tem sido construída por pesquisadores oriundos de diferentes áreas da Física, o que se manifesta na existência de múltiplas abordagens e enfoques na área. Termodinâmica estocástica, informação quântica, matéria condensada e dinâmica quântica (sistemas quânticos abertos) são algumas das áreas que alimentam a termodinâmica quântica com ideias e métodos.

A despeito dos muitos avanços nas últimas décadas, podemos afirmar que a termodinâmica quântica ainda é uma área jovem da física, não tendo até o momento estabeleci-

do um conjunto sistemático de princípios básicos para se configurar enquanto teoria física. De facto, o que existe é uma multiplicidade de abordagens e arcabouços teóricos, sustentando um grande número de resultados. Uma das dificuldades que surgem na tentativa de formular uma teoria sistemática da termodinâmica quântica está na própria definição de grandezas termodinâmicas fundamentais, como calor, trabalho e entropia: há diferentes definições, muitas delas restritas a certos limites ou modelos físicos; e, quando se trata dos contextos mais gerais, a falta de consenso é notável. Nas próximas secções, buscaremos relatar parte dos avanços recentes na termodinâmica quântica a partir do ponto de vista específico da definição dessas grandezas básicas.

Deve ficar claro que, a despeito dessas dificuldades conceituais, há uma série de outros avanços e linhas de pesquisa na termodinâmica quântica. Indicamos os trabalhos de revisão bibliográfica [27–29], bem como a introdução em livro [30]. Para uma introdução mais ampla aos antecedentes históricos, fundamentos e problemas em aberto na área, indicamos outro artigo nosso, também em português [31].

3. Calor, trabalho e energia interna

Classicamente, em Termodinâmica, trabalho é entendido como uma transferência de energia associada a uma mudança de alguma variável macroscópica e extensiva do sistema (comprimento, volume, número de partículas etc.), enquanto calor seria qualquer troca de energia de outra natureza, associada somente aos graus de liberdade microscópicos [3]. Assim, trabalho remete a uma energia útil, capaz de ser utilizada de forma controlada, enquanto calor sempre carrega um sentido de dissipação, de irreversibilidade. Faz-se uma ideia da dificuldade encontrada ao se tentar estender essas noções para o mundo microscópico – e bem mais inacessível – dos sistemas quânticos.

Até onde sabemos, a primeira definição de trabalho para sistemas quânticos abertos veio com Alicki, que em 1979 foi pioneiro ao propor um modelo teórico de máquina térmica com um sistema quântico como substância de trabalho [15].

O paradigma de Alicki considerava um sistema quântico S , em contato com um conjunto de reservatórios, e tendo um hamiltoniano dependente do tempo, $H_S(t)$. Essa dependência temporal representa um agente externo capaz de alterar controladamente os níveis de energia de S . Crucialmente, foram feitas algumas hipóteses adicionais: (i) os reservatórios são “grandes” em comparação com o sistema (têm muito mais graus de liberdade) e estão em equilíbrio térmico; (ii) o acoplamento entre sistema e reservatórios é fraco, de modo que estes permanecem efetivamente em equilíbrio durante toda a dinâmica, e não são criadas correlações entre as partes; (iii) a variação temporal de $H_S(t)$ é lenta em comparação com as outras escalas temporais envolvidas.

Nessas condições, era possível obter uma equação para a dinâmica do sistema S a partir da teoria de sistemas markovianos, já bem estabelecida à época. A partir daí, Alicki definiu a energia interna de S como o valor médio instantâneo do hamiltoniano H_S :

² Recomendamos a referência [20], Capítulo 2, para uma introdução ao problema do demônio de Maxwell.

$$U(t) := \langle H_S(t) \rangle = \text{Tr}[\rho_S(t)H_S(t)], \quad (5)$$

onde $\rho_S(t)$ é o operador densidade do sistema S a cada instante t , e $\text{Tr}(\square)$ denota o traço de um operador.³ A taxa de variação da energia interna assim definida tem duas componentes, a partir das quais Alicki definiu as taxas de calor e trabalho:

$$\dot{Q}(t) := \text{Tr}[\dot{\rho}_S(t)H_S(t)], \quad (6)$$

$$\dot{W}(t) := \text{Tr}[\rho_S(t)\dot{H}_S(t)], \quad (7)$$

onde o ponto ($\dot{}$) denota uma derivada temporal.

A definição de trabalho preserva diretamente a ideia de uma energia trocada de forma controlada e reversível, possivelmente programada. Por sua vez, a definição de calor pode ser reescrita como $Q(t) = (1/i\hbar) \langle [H_S(t), H_{\text{int}}] \rangle$, sendo H_{int} o hamiltoniano de interação entre sistema e reservatórios, mostrando que se trata de energia trocada com estes últimos e, portanto, dissipada. Adicionalmente, a Primeira Lei da Termodinâmica é satisfeita diretamente por definição, e pode-se provar, como Alicki fez, que a Segunda também vale, a partir da entropia de von Neumann (ver a Secção 4).

Por sua simplicidade e apelo físico, bem como pelas implicações acima, o paradigma de Alicki adquiriu grande popularidade.

Há outra definição de trabalho muito usada em termodinâmica quântica, ligada à metodologia dos teoremas de flutuação. Trata-se do chamado esquema de medida de dois pontos (*two-point measurement*, TPM). Um exemplo de destaque entre os primeiros usos desse esquema é a referência [16]. Nessa abordagem, considera-se um protocolo em que são realizadas duas medições da energia do sistema em dois tempos distintos; no intervalo entre essas medições, o sistema evolui também segundo um hamiltoniano dependente do tempo. Então, o trabalho é definido simplesmente como a variação de energia registrada:

$W = E_2 - E_1$. Uma diferença fundamental com relação às definições de Alicki é que, nesse caso, trabalho é uma “grandeza flutuante”, ou variável aleatória: em várias repetições do mesmo experimento, podem-se medir valores diferentes para W (enquanto, para Alicki, o trabalho em si já é uma média). O grande triunfo dessa abordagem é que ela permite recuperar os teoremas de flutuação usuais conhecidos para sistemas clássicos - e, conseqüentemente, a Segunda Lei em sua versão estatística [16, 32].

Em sua forma mais básica, o esquema TPM presume que, no intervalo de tempo estudado, o sistema interage somente com o agente externo realizador de trabalho - isto é, trata-se de um sistema quântico fechado. Isso justifica a definição de trabalho como simplesmente a variação observada na energia; não há potenciais fontes de calor. No entanto, o esquema pode ser generalizado para incluir reservatórios térmicos interagindo com o sistema durante o

processo, inclusive em acoplamento forte [32].

As duas definições acima são provavelmente as mais usadas em termodinâmica quântica até hoje. Uma característica comum é que ambas consideram trabalho como oriundo de um agente externo, que não aparece explicitamente no modelo físico, mas cujo efeito é “controlar” diretamente o hamiltoniano do sistema quântico. Nesse sentido, para essas definições, o trabalho é clássico. Além disso, o calor é entendido exclusivamente como a energia trocada com reservatórios térmicos, ou seja, sistemas “grandes” e em equilíbrio. No caso do paradigma de Alicki há ainda as hipóteses de acoplamento fraco e ausência de correlações entre sistema e ambiente.

Os aspectos acima são importantes e agregam ao significado físico das definições, mas, com o atual interesse em ambientes fora do equilíbrio e com acoplamento forte e presença de correlações, eles podem se tornar limitantes.

Em contextos tão exóticos, principalmente com ambientes não-térmicos e correlações, não há consenso sobre as definições de calor e trabalho a serem adotadas. De facto, diferentes propostas têm-se baseado em diferentes princípios físicos para fixar uma partição da variação da energia interna em duas componentes. Uma possibilidade é encontrar uma decomposição em que um termo fique associado à variação de entropia e o outro não, tal qual ocorre com calor e trabalho classicamente [17, 33]. Outra abordagem comum é tentar manter definições formalmente semelhantes às de Alicki, isto é, um termo associado à variação dos autovalores de um hamiltoniano, e o outro à variação das populações da matriz de densidade [34, 35]. Recentemente, uma proposta bastante geral foi construída em cima de um princípio de mínima dissipação [36].

Na verdade, discutir exclusivamente a questão de como definir calor e trabalho significa negligenciar um problema ainda mais basilar. Com efeito, num cenário tão geral, nem mesmo energia interna é uma quantidade simples de se definir. A dificuldade vem da energia de interação, que por hipótese tem magnitude não desprezível e portanto deve, de alguma forma, ser distribuída entre as energias internas das duas partes interagentes, o que cria uma séria ambigüidade [34, 37, 38].⁴

O problema está intimamente ligado à questão da definição de um hamiltoniano efetivo instantâneo, isto é, um observável que codifica a energia interna do sistema de interesse, mas corrigido em função da interação com o ambiente, tal como é feito em [17, 33–35, 37, 38]. Novamente, diferentes princípios originam diferentes definições. Em [17], por exemplo, o hamiltoniano efetivo vem da identificação de uma “componente unitária” na dinâmica do sistema aberto. Esse tipo de atribuição, porém, sofre de sérias ambigüidades. Essa questão foi abordada em profundidade recentemente em [40], cuja proposta foi depois aplicada no contexto termodinâmico [36].

³ O estado físico de um sistema quântico aberto é descrito por um operador chamado operador densidade (ou matriz densidade), ρ , que a princípio contém toda a informação que se pode obter sobre o sistema. Tem papel análogo ao vetor de estado (ou função de onda) que descreve um sistema quântico fechado.

⁴ Há uma linha que busca evitar essa dificuldade restringindo a análise às interações com conservação estrita de energia (SEC na sigla em inglês). Essa abordagem tem resultado em avanços (ver [39]), mas a hipótese SEC impõe uma séria limitação de escopo, que pode inclusive ser associada ao velho limite de acoplamento fraco.

Quando se adota um hamiltoniano efetivo para definir a energia interna do sistema de interesse, parte da energia da interação fica associada ao sistema. Pode-se argumentar que a mesma correção, aplicada ao ambiente, deveria associar a este a parte restante, de modo que a energia interna seja uma propriedade aditiva. Embora muitos autores façam definições desse tipo, raras vezes essa análise global é aplicada, sobretudo em abordagens independentes de modelos específicos. Há uma linha que busca manter essa aditividade considerando uma contribuição adicional, uma não pertencente a nenhum dos dois sistemas, associada às correlações entre eles [34]. Mais recentemente uma abordagem bastante geral com aditividade *stricto sensu* foi também proposta [41].

4. Entropia

Outra quantidade central em Termodinâmica é a entropia, que, no contexto clássico e de equilíbrio, tem uma definição operacional. Para obtermos a entropia de um estado s , consideramos um processo em que o sistema estudado parte de um estado de referência s_0 até s trocando pequenas quantidades de calor $\{\Delta Q_i\}$ de forma quase-estática com reservatórios térmicos adequadamente preparados, a temperaturas $\{T_i\}$; a entropia é dada pela somatória $\sum_i \Delta Q_i / T_i$ [2]. No âmbito da Mecânica Estatística tradicional, a conexão a princípio é feita pela equação de Boltzmann (Equação 3) no ensemble microcanônico, podendo assumir formas mais convenientes em outros ensembles [3]. A centralidade da entropia pode ser sintetizada pelo seu papel na Segunda Lei da Termodinâmica (ver Introdução): a entropia de um sistema fechado nunca decresce com o passar do tempo; ela permanece constante somente no caso especial de processos reversíveis, sendo crescente caso contrário.

No contexto de teoria de informação, também se define uma quantidade chamada entropia. Dada uma variável aleatória X , com distribuição de probabilidades $\{p_i\}$, define-se a sua entropia pela somatória [42]

$$S_{Sh} = -\sum_i p_i \ln p_i. \quad (8)$$

Essa entropia informacional, também chamada entropia de Shannon, quantifica a informação que se obtém, em média, ao se realizar o experimento aleatório, revelando o valor da variável X . De forma equivalente, ela mede o grau de incerteza associado à distribuição de probabilidade.

É fato conhecido que as expressões para entropia da Mecânica Estatística usual podem ser obtidas como casos particulares da entropia de Shannon⁵, aplicada à distribuição de microestados do sistema (ensemble). Por isso, em mecânica estatística de não-equilíbrio, essa é a definição de entropia mais amplamente utilizada. Em particular, assim é feito no estudo dos teoremas de flutuação, com grande sucesso [10]. Essa bem sucedida correspondência reforça a íntima conexão entre termodinâmica e

informação, que discutimos anteriormente.

É possível definir um análogo da entropia de Shannon para sistemas quânticos. Dado o operador densidade ρ que descreve o estado de um sistema, a entropia informacional quântica, ou entropia de von Neumann, é definida como [42]

$$S_{VN} = -\text{Tr}(\rho \ln \rho). \quad (9)$$

De fato, essa quantidade se mostra bastante útil para se descrever um estado quântico do ponto de vista informacional, justamente por manter muitas das propriedades da entropia de Shannon; por isso é a entropia adotada no campo da informação quântica [42]. Em particular, ela permite quantificar correlações em estados de sistemas compostos.

A entropia informacional é certamente a mais usada em termodinâmica quântica até hoje. Por sua relação com a entropia de Shannon, ela se adequa naturalmente à descrição de sistemas quânticos em equilíbrio térmico, o que já era feito décadas antes da existência de uma termodinâmica quântica tal qual a entendemos (Secção 2).

Para sistemas quânticos fora do equilíbrio mas em regimes convencionais, o uso da entropia informacional também se mostrou bem sucedido. Foi esta a entropia adotada por Alicki no estudo de um sistema fracamente acoplado a um conjunto de banhos térmicos, o que levou à derivação da Segunda Lei na forma da desigualdade de Clausius [15]. A abordagem das medidas de dois pontos, que leva aos teoremas de flutuação para sistemas em contato com banhos térmicos, também se sustenta nessa definição [32]. Esse êxito reforça, uma vez mais, a relação entre termodinâmica (quântica) e informação (quântica).

Há, porém, uma limitação importante na interpretação da entropia de von Neumann como variável termodinâmica. Para um sistema quântico fechado, composto de várias partes interagentes, pode-se mostrar facilmente que a entropia informacional é constante ao longo do tempo. Em termodinâmica, porém, sabemos que a maioria dos processos possíveis em sistemas fechados são irreversíveis e, portanto, produzem aumento da entropia com o tempo.

Em outras palavras, a entropia de von Neumann não permite a reprodução imediata da Segunda Lei quando a aplicamos de maneira global, tratando consistentemente todos os entes físicos como partes de um único (e possivelmente complexo) sistema quântico [43]. E, com efeito, essa visão global é uma forte tendência no progresso recente da termodinâmica quântica, conforme cresce o interesse por correlações quânticas e sistemas cada vez menores.

Algumas propostas vieram no sentido de “adaptar” o uso da entropia de von Neumann e obter resultados mais satisfatórios com respeito à Segunda Lei. Um exemplo importante é a visão de que a irreversibilidade está contida na perda de acesso aos graus de li-

⁵ A menos da constante de Boltzmann, k_B , que faz o ajuste de unidades.

berdade do ambiente. Pela incorporação de princípios como esse, é possível definir uma quantidade chamada produção de entropia – que nesse caso não coincide com a variação da entropia do Universo – que adequadamente reproduz não só a forma usual da Segunda Lei, como também os teoremas de flutuação e outros resultados relevantes [44]. Essa abordagem enriquece o entendimento sobre o papel da informação (acessível) em termodinâmica.

Uma alternativa introduzida em 2011 propõe substituir a forma estrita da entropia de von Neumann em favor de uma entropia diagonal [43] ,

$$S_d = -\sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}, \quad (10)$$

a partir dos elementos de matriz de ρ na base do hamiltoniano instantâneo do sistema. Ao contrário da entropia informacional, esse novo tipo de entropia pode ser crescente em um sistema quântico fechado, desde que submetido a “operações externas” ou a um hamiltoniano variável no tempo [45]. Além disso, a entropia diagonal guarda uma relação direta com a energia instantânea do sistema, o que é desejável uma vez que de fato ocorre na Termodinâmica usual [43].

Outra abordagem relevante foi introduzida em 2019 [46], rompendo mais profundamente com a entropia de von Neumann. Ela parte da percepção de que o comportamento clássico da entropia termodinâmica está vinculado à ideia de *coarse-graining* (perda de detalhe em tradução livre), quer dizer, os graus de liberdade microscópicos do sistema são acessados apenas de forma indireta e parcial, pela observação de variáveis macroscópicas. Assim, eles introduzem as chamadas entropias observacionais, sempre associadas à medição de certos observáveis quânticos. Mostra-se que algumas dessas entropias, associadas a medições de energia, podem se comportar de forma similar à entropia termodinâmica clássica, além de recuperar a entropia diagonal como um caso particular.

Como vimos, as entropias diagonal e observacional resolvem alguns dos problemas associados à entropia de von Neumann. De maneira geral, continua a não haver consenso sobre qual é a definição termodinamicamente correta, e há ainda outras propostas alternativas (ver [47]). Não obstante, podemos afirmar que a última década foi de muito progresso nesse âmbito, com acúmulo de resultados nas diferentes abordagens.

5. Conclusões

A termodinâmica quântica se caracteriza pela busca, de um lado, de uma descrição termodinâmica de sistemas quânticos fora do equilíbrio – com particular ênfase no papel desempenhado por fenômenos como emaranhamento e superposição; e, de outro, do entendimento da termodinâmica usual como fenomenologia emergente de um mundo microscópico regido pela teoria quântica. A necessidade da construção desse tipo de conhecimento é certamente alimenta-

da por pelo menos três frentes de avanço observadas na Física da última virada de século: a compreensão da termodinâmica de sistemas clássicos fora do equilíbrio; o desenvolvimento da teoria da informação quântica; e o amadurecimento tecnológico da manipulação e controle de estados quânticos individuais, com a possibilidade de construção de máquinas térmicas quânticas.

Esta nova área de pesquisa, estabelecida na década passada, apesar dos sólidos resultados já construídos para sistemas quânticos interagentes com reservatórios térmicos e em regime de acoplamento fraco, ainda está longe de estabelecer – a nível de consenso na comunidade – um arcabouço teórico geral o suficiente para as atuais demandas teóricas e práticas. Neste artigo, vimos que uma das dificuldades existentes está na própria definição de grandezas fundamentais como calor, trabalho, energia interna e entropia. Sem uma maneira consistente e universal de se definir essas quantidades, é difícil investigar o limite de validade das leis da Termodinâmica no âmbito quântico, ou entender o possível fundamento quântico dessas leis.

A termodinâmica quântica é uma área ainda jovem e que tem atraído interesse crescente nas últimas duas décadas. Apesar das grandes dificuldades encontradas, muitos resultados têm sido construídos e incorporados à base comum de conhecimento da comunidade. Ainda não está claro se será possível construir uma teoria geral e consistente que mereça ser chamada de Termodinâmica Quântica, com iniciais maiúsculas. A falta de consenso nas questões mais desafiadoras é justamente um dos motores mais poderosos do progresso científico, e os próximos anos ou décadas dirão que frutos os nossos esforços permitirão colher.

Agradecimentos

O trabalho de pesquisa que originou este artigo foi parcialmente financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) por meio do processo 2021/01365-9. Agradeço ainda ao revisor anônimo da Gazeta de Física, cujo cuidadoso trabalho de revisão e crítica contribuiu para a melhoria deste texto.

Referências

- [1] Sadi Carnot. *Reflections on the Motive Power of Heat*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1897.
- [2] Enrico Fermi. *Thermodynamics*. Prentice-Hall, New York, 1937.
- [3] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, New York, 2nd ed \ edition, 1985.
- [4] Robert H. Swendsen. *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Oxford University Press, 2nd edition, 2019.
- [5] Herch Moyses Nussenzveig. *Curso de física básica, volume 2*. Blucher, São Paulo, 2008.
- [6] R. K. Pathria and Paul D. Beale. *Statistical mechanics*. Elsevier Academic Press, Amsterdam/Boston, 3rd ed edition, 2011.
- [7] Herbert B. Callen and Theodore A. Welton. *Irreversibility and generalized noise*. *Physical Review*, 83:34-40, 1951.
- [8] C. Jarzynski. *Nonequilibrium equality for free energy differences*. *Physical Review Letters*, 78(14):2690-2693, 1997.
- [9] Anatoly B. Kolomeisky and Michael E. Fisher. *Molecular motors: A theorist's perspective*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):675-695, 2007.
- [10] Christopher Jarzynski. *Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2(1):329-351, 2011.
- [11] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. *Experimental realization of einstein-podolsky-rosen bohm gedankenexperiment: A new violation of bell's inequalities*. *Physical Review Letters*, 49(2):91-94, 1982.
- [12] Antonio Acín *et al.* *The quantum technologies road map: a european community view*. *New Journal of Physics*, 20(8):080201, 2018.
- [13] Tara Roberson, Joan Leach, and Sujatha Raman. *Talking about public good for the second quantum revolution: analysing quantum technology narratives in the context of national strategies*. *Quantum Science and Technology*, 6(2):025001, 2021.
- [14] The Royal Swedish Academy of Sciences. *Press release: The nobel prize in physics 2022*. NobelPrize.org.
- [15] R. Alicki. *The quantum open system as a model of the heat engine*. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 12(5):L103-L107, 1979.
- [16] Peter Talkner, Eric Lutz, and Peter Hanggi. *Fluctuation theorems: Work is not an observable*. *Physical Review E*, 75(5):050102, 2007.
- [17] H. Weimer, M. J. Henrich, F. Rempp, H. Schroder, and G. Mahler. *Local effective dynamics of quantum systems: A generalized approach to work and heat*. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(3):30008, 2008.
- [18] Nathan M. Myers, Obinna Abah, and Sebastian Deffner. *Quantum thermodynamic devices: From theoretical proposals to experimental reality*. *AVS Quantum Science*, 4(2):027101, 2022.
- [19] James Klatzow *et al.* *Experimental demonstration of quantum effects in the operation of microscopic heat engines*. *Physical Review Letters*, page 6, 122:110601, 2019.
- [20] Gabriela Fernandes Martins. *Autonomous quantum maxwell's demon using superconducting devices*. *Master's thesis*, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- [21] R. Landauer. *Information is physical*. *Physics Today*, 44(5):23, 1991.
- [22] Amir O. Caldeira. *O que é informação quântica?* Palestra de divulgação, 2015. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=tFYksiTND2w>.
- [23] Richard P Feynman. *Simulating physics with computers*.
- [24] Peter W. Shor. *Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer*. *SIAM Journal on Computing*, 26(5):1484-1509, 1997.
- [25] Francesco Bova, Avi Goldfarb, and Roger G. Melko. *Commercial applications of quantum computing*. *EPJ Quantum Technology*, 8(11):1-13, 2021.
- [26] Kaonan Micadei, John P. S. Peterson, Alexandre M. Souza, Roberto S. Sarthour, Ivan S. Oliveira, Gabriel T. Landi, Tiago B. Batalhão, Roberto M. Serra, and Eric Lutz. *Reversing the direction of heat flow using quantum correlations*. *Nature Communications*, 10(1):2456, Jun 2019.
- [27] Sai Vinjanampathy and Janet Anders. *Quantum thermodynamics*. *Contemporary Physics*, 57(4):545-579, 2016.
- [28] James Millen and André Xuereb. *Perspective on quantum thermodynamics*. *New Journal of Physics*, 18(1):011002, 2016.
- [29] Robert Alicki and Ronnie Kosloff. *Introduction to quantum thermodynamics: History and prospects*. arXiv:1801.08314 [quant-ph], 2018.
- [30] Sebastian Deffner and Steve Campbell. *Quantum thermodynamics: an introduction to the thermodynamics of quantum information*. Morgan & Claypool publishers, San Rafael, CA, 2019.
- [31] Luis Rodrigo Torres Neves. *Uma breve apresentação da termodinâmica quântica*. *Revista Brasileira de Física*, 3(1), 2023.
- [32] Michele Campisi, Peter Hanggi, and Peter Talkner. *Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundations and applications*. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):771-791, 2011.
- [33] Hoda Hossein-Nejad, Edward J O'Reilly, and Alexandra Olaya-Castro. *Work, heat and entropy production in bipartite quantum systems*. *New Journal of Physics*, 17(7):075014, 2015.
- [34] S. Alipour, F. Benatti, F. Bakhshinezhad, M. Afsary, S. Marcantoni, and A. T. Rezakhani. *Correlations in quantum thermodynamics: Heat, work, and entropy production*. *Scientific Reports*, 6(1):35568, 2016.
- [35] D. Valente, F. Brito, R. Ferreira, and T. Werlang. *Work on a quantum dipole by a single-photon pulse*. *Optics Letters*, 43(11):2644, 2018.
- [36] Alessandra Colla and Heinz-Peter Breuer. *Open system approach to nonequilibrium quantum thermodynamics at arbitrary coupling*. *Physical Review A*, 105(5):052216, 2022.
- [37] Wenjie Dou, Maicol A. Ochoa, Abraham Nitzan, and Joseph E. Subotnik. *Universal approach to quantum*

thermodynamics in the strong coupling regime. Physical Review B, 98(13):134306, 2018.

- [38] Md. Manirul Ali, Wei-Ming Huang, and Wei-Min Zhang. *Quantum thermodynamics of single particle systems*. Scientific Reports, 10(1):13500, 2020.
- [39] Roie Dann and Ronnie Kosloff. *Unification of the first law of quantum thermodynamics*. ar-Xiv:2208.10561, 2022.
- [40] Patrick Hayden and Jonathan Sorce. *A canonical hamiltonian for open quantum systems*. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 55(22):225302, 2022.
- [41] André Hernandes Alves Malavazi and Frederico Brito. *A schmidt decomposition approach to quantum thermodynamics*. Entropy, 24(1111):1645, 2022.
- [42] Michael A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum computation and quantum information*. Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2010.
- [43] Anatoli Polkovnikov. *Microscopic diagonal entropy and its connection to basic thermodynamic relations* Annals of Physics, 326(2):486-499, 2011.
- [44] Gabriel T. Landi and Mauro Paternostro. *Irreversible entropy production: From classical to quantum*. Reviews of Modern Physics, 93(3):035008, 2021.
- [45] Tatsuhiko N. Ikeda, Naoyuki Sakumichi, Anatoli Polkovnikov, and Masahito Ueda. *The second law of thermodynamics under unitary evolution and external operations*. Annals of Physics, 354:338-352, 2015.
- [46] Dominik Safránek, J. M. Deutsch, and Anthony Aguirre. *Quantum coarse-grained entropy and thermalization in closed systems*. Physical Review A, 99(1):012103, 2019.
- [47] Philipp Strasberg and Andreas Winter. *First and second law of quantum thermodynamics: A consistent derivation based on a microscopic definition of entropy*. PRX Quantum, 2(3):030202, 2021.



Luís Rodrigues Neves, formou-se bacharel em Física pelo Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP) em 2021, sendo atualmente aluno de doutorado na mesma instituição. Estuda a área de termodinâmica quântica desde 2020, com maior interesse em definições de energia interna para regimes não-convencionais. Paralelamente às pesquisas a nível de doutoramento, desde 2022 atua como geofísico de exploração na Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras).