

# Magnetismo Molecular

## Termodinâmica Quântica

# Índice

## 1 Editorial

artigo geral

- 2 **Magnetismo molecular** da estratégia de síntese aos avanços nas aplicações em dispositivos de memória

Bruno J. C. Vieira, João C. Waerenborgh, Laura C. J. Pereira

artigo geral

- 10 **Grandezas termodinâmicas em sistemas quânticos:** um desafio fundamental

Luís Rodrigo Neves

crónicas

- 18 **A Gazeta vista pela** inteligência artificial

Carlos Herdeiro

livros e multimédia

- 20 «Um Dicionário de Cientistas, Engenheiros e Médicos em Portugal»

José Braga

vamos experimentar

- 21 **Como funciona** o comboio maglev?

Helena Arede, Joana Pancas, Constança Providência, Rita Wolters

## 24 Notícias

- Abertura do concurso para os Prémios de Incentivo da Excelência no Ensino da Física no 3º ciclo e Ensino Secundário.
- Vencedores da Olimpíada Regional de Física 2023
- 9.º Encontro de Professores de Física e Química, 4 e 5 de setembro 2023
- Lançamento de nova revista do Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas

Facebook: <https://www.facebook.com/Gazeta.de.Fisica>

Instagram: <https://www.instagram.com/gazetadefisica>

### CRÉDITOS

Imagem de capa: Suscetibilidade magnética,  $\chi(T)$ , medida entre 2 e 370 K, de um composto molecular condutor com transição de spin a 244 K,  $[\text{Fe}(5\text{-Cl-qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , e respectivo empacotamento cristalino. Grupo de Física do Estado Sólido do Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares do Instituto Superior Técnico. Imagem: © Laura C. J. Pereira

A história do magnetismo remonta a milhares de anos e envolveu a pesquisa e a compreensão gradual dos fenômenos magnéticos e das propriedades magnéticas dos materiais. Desde a descoberta da magnetite pelos antigos gregos e chineses, os materiais magnéticos têm-se revelado muito interessantes para utilização em diversas atividades humanas. Quem não conhece a bússola magnética, tão usada desde tempos imemoriais em sistemas de navegação?

Atualmente os materiais magnéticos são muito importantes numa vasta gama de aplicações com impacto no nosso dia-a-dia, nomeadamente, em memórias de computador, motores elétricos, sistemas de navegação, cartões de identificação, sistemas de segurança ou em instrumentação médica, como ressonância magnética nuclear ou magneto-encefalografia, entre outras. Dada a sua importância para a sociedade e a vasta gama de aplicações envolvidas, são feitos esforços permanentes para o desenvolvimento de novos compostos e novas classes de materiais magnéticos que permitam melhorar e vencer as limitações dos atualmente existentes. É, nesse âmbito que surgem os novos materiais magnéticos baseados em compostos moleculares. Eles abrem a possibilidade de promover a miniaturização dos componentes dos dispositivos de memória, de modo a aumentar a capacidade de armazenamento de informação. No artigo dedicado ao magnetismo molecular apresentado neste número, são discutidos os compostos, as suas propriedades e os avanços recentes no estudo destes materiais. É dado também ênfase à sua aplicação em dispositivos de memória.

Novos tempos trazem também novas tecnologias, novos desafios e novas oportunidades, que têm o poten-

cial de mudar o mundo e a maneira como fazemos as coisas. Lançado em novembro de 2022, o programa de conversação online ChatGPT desenvolvido pela OpenAI com o apoio da Microsoft, implementa um modelo de linguagem com inteligência artificial (IA) que foi rapidamente “agarrado” pela comunidade e cuja utilização se encontra atualmente em franca expansão. Por exemplo, quem trabalha no ensino, nos seus diversos graus, sabe bem que os nossos estudantes já estão familiarizados e usam esta nova tecnologia. Sendo uma ferramenta nova, com grande potencial de apoiar o estudo dos alunos, ela traz também novos desafios, seja na aprendizagem, seja nas avaliações, assuntos que iremos debater nos próximos números da Gazeta. Para lá do ensino, muitos programas de IA semelhantes e muitas outras aplicações foram já desenvolvidos e a concorrência é grande. Neste número, na sua Crónica, Carlos Herdeiro explora as capacidades do ChatGPT apresentando uma discussão sobre a Gazeta de Física e, em particular, da disseminação dos seus artigos. Nesse âmbito, aproveitamos para divulgar as páginas do Facebook (<https://www.facebook.com/Gazeta.de.Fisica/>) e do Instagram (@gazetadefisica) da Gazeta. cremos que elas nos ajudarão a atingir mais diretamente os nossos leitores, a chamar a atenção para os artigos publicados, a levar a Gazeta a novos públicos, em particular os mais jovens, e a promover o interesse pela Física.

Boas leituras



## Ficha Técnica

### Estatuto Editorial

<http://www.spf.pt/gazeta/editorial>

### Propriedade | Sede | Redação | Editor

Sociedade Portuguesa de Física

Av. da República, 45 – 3º Esq.

1050-187 Lisboa

Telefone: 217 993 665

### Director

Bernardo Almeida

### Editores

Francisco Macedo

Olivier Pellegrino

### Secretariado

Maria José Couceiro - [mjose@spf.pt](mailto:mjose@spf.pt)

### Comissão Editorial

José António Paixão - Presidente da SPF

Gonçalo Figueira - Anterior Diretor Editorial

Teresa Peña - Anterior Diretor Editorial

Carlos Fiolhais - Anterior Diretor Editorial

Ana Luísa Silva - Física Atómica e Molecular

Ana Rita Figueira - Física Médica

Augusto Fitas - Grupo História da Física

Carlos Portela - Educação

Carlos Silva - Física dos Plasmas

Constança Providência - Física Nuclear

Joaquim Moreira - Física da Matéria Condensada

José Marques - Física Atómica e Molecular

Luís Matias - Geofísica, Oceanografia e Meteorologia

Manuel Marques - Óptica e Laser, Universidade do

Nuno Castro - Física Partículas

Rui Agostinho - Astronomia e Astrofísica

Sofia Andringa - Física Partículas

### Correspondentes

André Pereira - Delegação Norte

Fernando Amaro - Delegação Centro

José Marques - Delegação Sul e Ilhas

### Design / Produção Gráfica

FR Absolut Graphic Lda.

[frabsolutg@gmail.com](mailto:frabsolutg@gmail.com)

NIPC 501094628

ISSN 0396-3561

Tiragem 1 000 Ex.

Registo ERC 110856

Depósito Legal 51419/91

Periodicidade: 3 x Ano

As opiniões dos autores não representam necessariamente posições da SPF.

Preço N.º Avulso 5,00 € (inclui I.V.A.)

Assinatura Anual 15,00 € (inclui I.V.A.)

Assinaturas Grátis aos Sócios da SPF.

# Magnetismo molecular: da estratégia de síntese aos avanços nas aplicações em dispositivos de memória

Bruno J. C. Vieira<sup>1</sup>, João C. Waerenborgh<sup>1</sup>, Laura C. J. Pereira<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> C2TN, DECN, Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, ao Km 139,7, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

\* lpereira@ctn.tecnico.ulisboa.pt

## 1. Introdução

O magnetismo é um fenómeno físico definido como a força de atração ou repulsão de um material devido ao arranjo de seus átomos, particularmente dos seus eletrões (cargas elétricas). Essa força permite gerar um campo magnético em torno do material.

A descoberta do magnetismo conduziu a desenvolvimentos substanciais na história moderna. Por exemplo, a utilização da bússola permitiu ao ser humano desenvolver a arte da navegação, ao mesmo tempo que revelava um mundo novo e corajoso. Hoje em dia, os materiais magnéticos são indispensáveis no nosso quotidiano e a sua aplicação abrange as mais variadas áreas da ciência e da tecnologia. Os magnetos têm uma multiplicidade de utilizações, tais como em dispositivos de armazenamento de dados, de motores elétricos para veículos automóveis, cartões de crédito/débito/ATM e outros cartões de identificação, televisões, dispositivos áudio, instrumentos altamente especializados como ressonância magnética médica, equipamento de raios X ou sincrotrões, transporte/gestão de energia (por exemplo, blindagem magnética para sistemas de linhas de alta tensão), entre muitos outros.<sup>1</sup> Estes e outros materiais têm um impacto significativo na nossa economia, tal como revelam os indicadores económicos recentes. Em 2022, o mercado mundial de materiais magnéticos aproximou-se das várias dezenas de milhares de milhões de dólares e prevê-se um crescimento a uma taxa de cerca de 7 % por ano.<sup>2</sup>

Contudo, os materiais magnéticos tradicionais têm aplicações limitadas pela natureza e propriedades físicas que lhes são inerentes, a maioria dos quais são à base de metais/intermetálicos e de óxidos metálicos. Este tipo de materiais condiciona muitas vezes as geometrias e multifuncionalidades dos dispositivos onde vão ser utilizados. Estudos prospetivos mostram que os materiais magnéticos não só verão a expansão das suas utilizações atuais como magnetos permanentes, mas serão também cruciais para o desenvolvimento dos chamados "materiais

inteligentes", ou seja, materiais que possam reunir mais do que uma funcionalidade, por exemplo, magnetismo e condutividade elétrica. Atualmente, uma das necessidades tecnológicas mais prementes é encontrar formas mais eficientes de armazenar e processar informação digital. Uma projeção dada pela lei de Moore<sup>3</sup> afirma que "a velocidade do processador, ou o poder global de processamento dos computadores duplicará a cada dois anos", o que significa que a indústria exige a criação de dispositivos de memória de maior densidade de forma a não só conseguir acomodar nas unidades centrais de processamento (CPU) maiores quantidades de memória cache, como conseguir continuar a expandir a capacidade de armazenamento das restantes memórias de um computador, seja ela do tipo RAM ou de armazenamento permanente (disco rígido), bem como a necessidade de desenvolver diferentes formas de processar a informação, tais como a computação quântica.

Estes requisitos para diminuir as dimensões dos dispositivos intensificaram a procura de materiais ao nível da nanoescala, mas com comportamento magnético idêntico aos magnetos tradicionais. A abordagem mais utilizada até agora tem sido a *top-down*, fabricando magnetos cada vez mais pequenos compostos por metais, ligas metálicas ou óxidos metálicos. No entanto, a capacidade de fabricação em nanoescala destes magnetos está a atingir os seus limites, uma vez que a redução do tamanho se torna cada vez mais difícil.<sup>4</sup>

Nas últimas décadas, tem havido esforços de mudar esse paradigma para uma aproximação *bottom-up* de forma a criar novos materiais magnéticos baseados em moléculas como módulos ou blocos de construção (*building blocks*). Esta abordagem bastante promissora está diretamente ligada ao campo da magnetoquímica, cuja investigação principal reside precisamente na relação entre as propriedades magnéticas e químicas dos materiais de base molecular,<sup>5,6</sup> combinando os esforços de químicos orgânicos e inorgânicos, físicos de estado sólido e investigadores teóricos.

Estes materiais magnéticos possuem uma grande diversidade na sua composição e um enorme potencial nas suas aplicações devido à sua natureza que lhes confere não só propriedades magnéticas únicas, como lhes permite combinar essas propriedades com outras características físicas. As tendências atuais neste campo envolvem uma abordagem interdisciplinar e centram-se principalmente em duas classes principais de materiais: nanomagnetos moleculares e materiais magnéticos multifuncionais. Os três principais candidatos com potencial para serem utilizados como dispositivos nano (ou *nanoswitch*) ou nano-memória são os compostos moleculares de transição de *spin* (SCO do inglês, *spin crossover*), os magnetos de molécula única (SMMs do inglês *single molecule magnets*) e os magnetos de cadeia única (SCM do inglês *single chain magnets*).<sup>7</sup>

Neste artigo, ilustraremos os conceitos de dois destes tópicos de investigação, os compostos moleculares SCO e SMM, ambos com comportamento magnético.

## 2. Materiais com transição de *spin* (SCO)

Um dos exemplos mais atrativos nos materiais moleculares magnéticos são os compostos com transição de *spin*. Estes materiais caracterizam-se pela capacidade de poderem alterar o seu estado de *spin* total quando estimulados com mudanças na temperatura ou pressão, por irradiação eletromagnética ou incorporação de moléculas na rede cristalina.<sup>8-10</sup> Esta variação do estado de *spin* é acompanhada pela alteração do tamanho das moléculas que constituem o material assim como de outras alterações físicas tais como cor e momentos magnético e dielétrico. Os materiais que exibem este comportamento são complexos de metais de transição de geometria octaédrica e onde o ião metálico tem uma configuração eletrónica entre  $d^4$  e  $d^7$  sendo maioritários os complexos de Fe(II/III) havendo também exemplos de Co(II/III), Mn(II/III) e Cr(II).

A transição de *spin* possui um conjunto de características que torna os compostos que a exibem atrativos para um conjunto alargado de aplicações tecnológicas tais como:

- A transição poder ocorrer num intervalo de temperaturas alargado entre 80 K-400 K;
- Os compostos manterem as propriedades após ciclos sucessivos;
- Terem um tempo de ativação muito curto (na escala dos nanossegundos), uma vez que a transição é de natureza eletrónica;
- Terem a capacidade de, mantendo as propriedades de transição de *spin*, serem preparados em diferentes formatos, tais como cristais líquidos, nanopartículas ou filmes finos.

Este conjunto de características despertou o interesse na comunidade científica para a utilização destes compostos em áreas tecnológicas como a eletrónica molecular, a óptica não linear, o armazenamento de dados, ecrãs para dispositivos eletrónicos ou fotomagnetismo.<sup>10-12</sup>

Este conjunto único de características está correlacionado com o tipo de alterações que ocorrem na população

dos eletrões de valência. Estes eletrões transitam entre orbitais antiligantes e não ligantes. Quando a alteração do estado de *spin* ocorre de um valor mais baixo (denominado de baixo-*spin*) para um valor mais elevado (denominado de alto-*spin*) os eletrões transitam das orbitais essencialmente não ligantes para orbitais antiligantes. Esta transição implica um enfraquecimento das ligações entre átomos que está na génese das alterações verificadas nos compostos que exibem este comportamento. A particularidade que permite que só alguns compostos consigam exibir este comportamento está no valor da diferença energética entre os dois subgrupos de orbitais não ligantes e antiligantes, denominado por  $\Delta_{\text{Oct}}$ , ser semelhante à energia de acoplamento dos spins. Isto pode ocorrer quando o catião metálico está hexacoordenado. O subgrupo de orbitais degeneradas de menor energia  $t_{2g}$  (nomenclatura segundo a Teoria do Campo Cristalino) é composto pelas orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  enquanto que o subgrupo de orbitais degeneradas de maior energia  $e_g$  é composto pelas orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  (Figura 1).

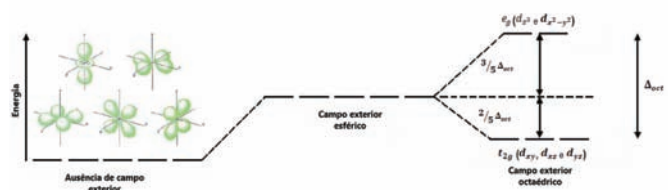


Figura 1 - Representação esquemática da variação da energia das orbitais num campo cristalino octaédrico.

Se o valor de  $\Delta_{\text{Oct}}$  for muito pequeno, os compostos permanecem sempre no estado de alto *spin*, pois o efeito da energia de acoplamento dos spins predomina, ao passo que se este valor for muito elevado, os compostos permanecem sempre no estado de baixo *spin*. Apenas quando esta diferença energética tem um valor intermédio da mesma ordem de grandeza da energia térmica é que um composto pode exibir a transição de *spin*. Existem vários parâmetros que contribuem para definir o valor de  $\Delta_{\text{Oct}}$ , sendo que os mais importantes são o metal de transição que compõe o material, o seu estado de oxidação, o tipo de moléculas que estão coordenadas ao metal e o tipo de interações intra- e intermoleculares que os diferentes átomos da molécula conseguem formar.

Tal como foi referido anteriormente, a transição de *spin* é acompanhada por um conjunto de modificações das propriedades do material. Não só ocorre a alteração do volume de cada molécula (devido à alteração da população eletrónica nas orbitais antiligantes), mas também existe a alteração das propriedades magnéticas, uma vez que ocorrem a alteração do estado de *spin* do composto, assim como alterações na cor e na constante dielétrica do material.<sup>8</sup> Todas estas alterações podem ser medidas recorrendo a diferentes técnicas de análise tais como difração de raio-X de monocristal, medidas de caracterização magnética, espectroscopia de Mössbauer (para o caso de composto de Fe) ou espectroscopia de ultravioleta/visível. A transição pode ocorrer de diferentes maneiras: pode

ocorrer num intervalo de temperaturas bastante curto (podendo ser chamada de transição brusca), pode ocorrer num intervalo de temperaturas longo (podendo ser chamada de suave), pode ocorrer de uma só vez ou ter múltiplos patamares, pode ser completa ou incompleta e pode exibir histerese (Figura 2). Estas diferenças estão relacionadas com a natureza das interações que existem em cada composto e com o tipo de empacotamento cristalino da estrutura.

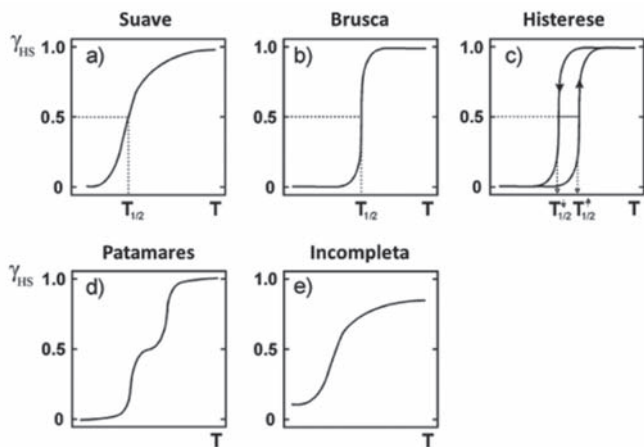


Figura 2 - Ilustração das várias formas da transição de *spin*.

O controlo dos diferentes tipos de transição permite que estes materiais possam ser usados para um conjunto muito alargado de diferentes soluções tecnológicas. Para a utilização das memórias de armazenamento magnético o que se procura são materiais com múltiplos patamares alargados de transição, que permitam numa só molécula guardar mais do que um bit de informação passando do sistema binário atual, onde se guarda em cada posição de memória 1 ou 0, para sistemas em que em cada posição se possa guardar mais do que 2 estados (por exemplo 0, 1 ou 2). Para outras potenciais utilizações, como sensores de gases ou moléculas, o que se pretende são compostos com transições bruscas que sejam acompanhadas, por exemplo, por variações de cor acentuada que permitam a construção de dispositivos implementando tecnologias já existentes.

Neste momento, parece evidente que o potencial que estes materiais com transição de *spin* demonstram no âmbito da sua aplicação em novas tecnologias é enorme, algo que justifica o crescente interesse que têm despertado na comunidade científica com o objetivo de definir por um lado todos os parâmetros que controlam a transição e utilizar essa informação para o desenvolvimento inteligente de materiais que tenham as propriedades desejadas.<sup>12,13</sup>

### 3. Exemplos de aplicações de materiais com transição de *spin* (SCO)

Tal como foi explicado anteriormente, os SCO, devido à sua natureza, conseguem ao mesmo tempo que modificam as suas propriedades magnéticas, modificar outras características físicas o que lhes confere um caráter de multifuncionalidade. Por exemplo, é possível desenvolver sensores baseados em materiais com transição de *spin* que detetam a presença de uma molécula que entra na

sua rede cristalina por esta induzir uma mudança no seu estado de *spin*, que modifica as suas propriedades ópticas como a cor ou o índice de refração. A presença da molécula alvo pode assim ser detetada através de um sistema foto-sensível.<sup>14</sup>

Para além do desenvolvimento de sensores moleculares, estes compostos já foram utilizados como sensores de pressão,<sup>15,16</sup> actuadores,<sup>10,17</sup> ecrãs térmicos,<sup>11</sup> em nanofotónica,<sup>18,19</sup> eletrónica molecular,<sup>20</sup> spintrónica,<sup>21,22</sup> como pigmento para impressão,<sup>23</sup> ou memórias de alta densidade.<sup>24,25</sup>

Ao nível das memórias de alta densidade, os dispositivos contruídos com estes materiais magnéticos apresentam um conjunto muito apelativo de características. Poderão acumular em cada bit de informação mais do que a atual informação binária (tal como explicado anteriormente), o que levaria a um aumento dramático da densidade de armazenamento de dados, ao mesmo tempo que reduziria o consumo energético, uma vez que estes materiais têm o potencial de ter um menor consumo energético quando comparados com materiais convencionais, tornando-os mais ecológicos e baratos.

A classe de SCO que se perfila para ser um dos melhores candidatos para o desenvolvimento de memórias são os compostos que exibem a capacidade de modificarem o seu estado de *spin* a partir da irradiação de luz (LIESST, do inglês *Light Induced Excited Spin State Trapping*) podendo não só transitar de um estado de baixo para um estado de alto *spin*, mas também estimular a transição inversa.<sup>26</sup> O efeito de LIESST pode manifestar-se numa grande diversidade de tipos de transição (Figura 3).

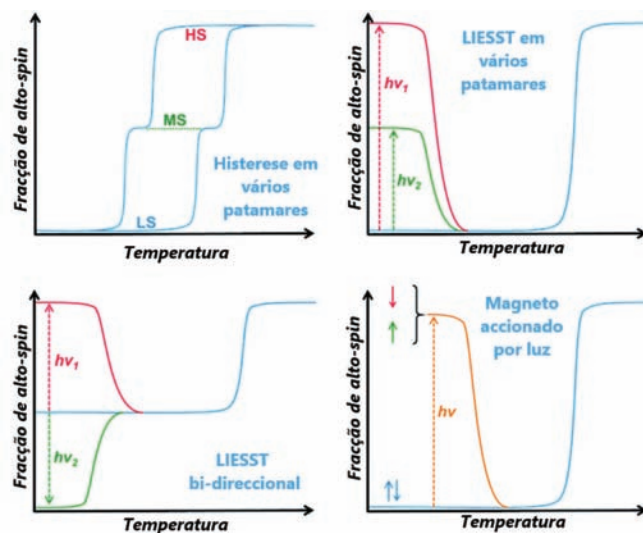


Figura 3 - Representação dos tipos de transição motivados por irradiação de luz (adaptado de<sup>27</sup>).

Este comportamento é particularmente interessante para o desenvolvimento das tecnologias de memórias uma vez que tornaria possível “escrever” informação num dispositivo contendo material SCO apenas com a emissão de um laser de comprimento de onda adequado. Sendo espetável que um dispositivo deste tipo possa ter uma densidade de informação muito superior à que os dispositivos utilizados atualmente conseguem atingir.<sup>28</sup>

Até hoje, este efeito só foi observado a baixas temperaturas. Nos últimos anos, tem-se feito um esforço para desenvolver materiais SCO que exibem este comportamento a uma temperatura cada vez mais elevada,<sup>26</sup> facilitando o desenvolvimento de sistemas de armazenamento comerciais. Para que isto aconteça é, no entanto, necessário que a comunidade científica continue a estudar estes compostos e consiga perceber com rigor todos os parâmetros estruturais que, correspondendo muitas vezes a pequenas alterações de interações entre átomos ou moléculas, levam a mudanças drásticas do comportamento magnético. Uma vez adquirido este conhecimento, será possível desenhar materiais, sabendo à partida quais serão as suas propriedades magnéticas. Tal permitirá o desenvolvimento de novos dispositivos com geometrias e funcionalidades atualmente impossíveis com materiais não moleculares.

#### 4. Magnetos de molécula única (SMMs)

Um dos sistemas moleculares que tem despertado especial interesse nas últimas duas décadas são os magnetos de uma molécula (*Single Molecule Magnet* - SMMs). O termo para definir um magneto de uma molécula é autoexplicativo, significando que uma única molécula pode ser considerada um pequeno íman. Mas o que é preciso para ser um íman? Num material magnético mais clássico, caracterizado pela presença de domínios magnéticos, o efeito de um campo magnético implica que os momentos magnéticos de *spin* dos eletrões desemparelhados formem arranjos paralelos/antiparalelos dentro desses domínios. Por outro lado, se considerarmos os SMMs, devemos assumir que uma única molécula é um domínio magnético. A molécula pode ser magnetizada por um campo magnético externo e quando este é removido a magnetização tende a relaxar lentamente abaixo de uma certa temperatura, ou seja, a molécula exibe bi-estabilidade magnética gerada por uma barreira de energia. Na rede cristalina destes compostos, a interação magnética entre as moléculas, é desprezável, o que significa que não existe ordem magnética coletiva de longo alcance. Pelo contrário, as interações intramoleculares são fortes pelo facto de cada uma dessas moléculas conter vários portadores de spins, promovendo um ordenamento a baixas temperaturas. A molécula comporta-se deste modo como um verdadeiro nanomagneto com um *spin* total gigante - superparamagnetismo.

Estes compostos têm sido vistos como promissores para um grande avanço no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética, pois o bloqueio superparamagnético dá origem a um efeito de memória semelhante ao encontrado nos magnetos permanentes, uma vez que, tal como os magnetos clássicos, exibem ciclos de histerese juntamente com fenómenos quânticos como o túnel quântico da magnetização,<sup>29</sup> coerência quântica<sup>30</sup> ou interferência quântica<sup>31,32</sup> com cada bit armazenado como orientação de

magnetização de uma molécula individual.<sup>33-35</sup>

Os SMMs possuem um alinhamento preferencial do momento magnético ao longo de uma direção específica que surge da precessão do momento magnético de *spin* num campo magnético. Isto ocorre normalmente ao longo da direção energeticamente mais favorável da magnetização espontânea num sistema, o chamado eixo fácil (por convenção, a direção *s*) (Figura 4, esquerda). A combinação de estados de *spin* elevado (*S*) e da anisotropia magnética, ou desdobramento a campo zero (*D*), promove o aparecimento de uma barreira de energia,  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = |D| S^2$  para valores inteiros de *spin* e  $U_{\text{eff}} = |D| (S^2 - 1/4)$  para valores não inteiros) entre estados *spin-up* e *spin-down* com um fosso duplo de energia potencial.<sup>36,37</sup> Consequentemente, e como se pode ver na Figura 4, quando um SMM é magnetizado, os *spins* desemparelhados das moléculas alinham-se segundo a direção do campo magnético aplicado, estabilizando mais um lado do fosso de potencial. Quando o campo é removido, a magnetização pode ser retida nessa direção durante uma determinada duração, a temperaturas inferiores à de bloqueio. Isto é atribuído à presença de bi-estabilidade magnética, com origem na barreira de energia que precisa de ser ultrapassada (ver Figura 4, à direita). Quanto maior for esta barreira energética, mais tempo a magnetização pode ser retida e mais elevada será a temperatura a que o fenómeno é observado.

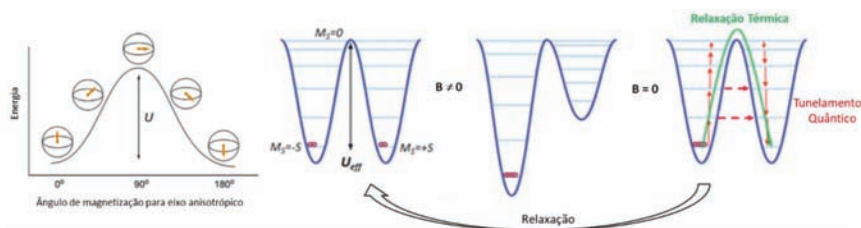


Figura 4 - (Esquerda) Relaxação lenta numa molécula SMM, segundo um eixo fácil; isto resulta da preferência energética para orientar a magnetização segundo o eixo principal de anisotropia magnética. (Direita) Esquema energético dos efeitos dinâmicos da magnetização de um SMM num potencial de fosso duplo (adaptado de<sup>38</sup>).

A primeira geração de SMMs foi baseada em complexos magnéticos polinucleares com forte acoplamento magnético entre iões de metais de transição *d*. Nestes aglomerados governados pela energia de troca magnética, uma pequena quantidade de iões paramagnéticos está ligada através de ligandos tais como  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $OCH_3^-$ ,  $RCOO^-$  ou  $O_2^-$ . O primeiro e mais conhecido exemplo é acetato de manganês, com fórmula geral  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ , conhecido por Mn12Ac.<sup>39,40</sup> Esta molécula é formada por doze núcleos de manganês<sup>41</sup> que formam um aglomerado magnético. O aglomerado é composto por oito iões  $Mn^{3+}$  ( $S = 2$ ) ferromagnéticos e quatro iões  $Mn^{4+}$  ( $S = 3/2$ ), que são acoplados de forma análoga entre eles e ligados por pontes oxo e acetato. Observa-se um maior comprimento de ligação entre o ião  $Mn(III)$  e os átomos dos ligandos que ocupam as posições axiais, característico da presença de distorções de Jahn-Teller, o que contribui para a elevada anisotropia magnética<sup>42</sup>. O acoplamento entre as redes externas e internas deste arquétipo é antiferromagnético, dando origem a um *spin* total elevado de  $S = 10$ .

A baixas temperaturas, da ordem dos 2 K, o momento magnético de *spin* resultante encontra uma barreira de energia  $U_{\text{eff}}$  e dá origem ao aparecimento de relaxação lenta entre os níveis de energia compreendidos entre  $+S$  e  $-S$ , a magnetização fica bloqueada observando-se histerese magnética semelhante à apresentada pelas nanopartículas magnéticas, tal como se observa na Figura 5. A inversão do *spin* pode ocorrer passando por todos os estados permitidos termicamente assistidos ou por tunelamento quântico entre estados quasi-degenerados colocados nos lados opostos da barreira.<sup>36</sup> O aparecimento de degraus na curva de histerese é atribuído ao fenómeno de tunelamento quântico da magnetização, onde o momento magnético de *spin* atravessa a barreira de energia entre diferentes estados de  $S_z$ .<sup>43</sup> Este processo pode ser ativado termicamente, ocorrendo entre os estados com número de *spin* segundo o eixo  $z$ ,  $S_z = 10$ , através do chamado tunelamento quântico termicamente ativado. Acima de 3 K, a temperatura de bloqueio<sup>33</sup>, a histerese deixa de existir e as moléculas comportam-se como superparamagnetos.

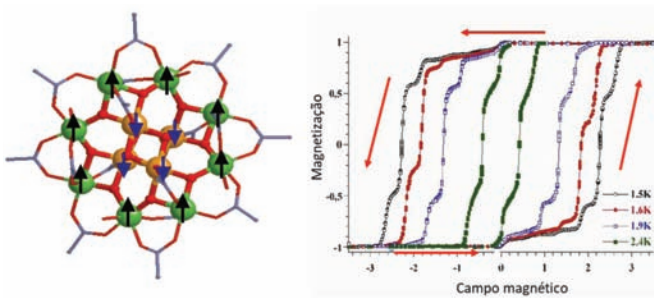


Figura 5 - (Esquerda) Estrutura molecular, Mn12Ac, Mn<sup>3+</sup> (laranja) e Mn<sup>4+</sup> (verde). As setas azuis e pretas correspondem à direção dos momentos de spin; (Direita) Ciclos de histerese para um monocristal de Mn12Ac a temperaturas inferiores a  $T_B = 3$  K (adaptado de<sup>36</sup>). As setas a vermelho correspondem ao sentido da aquisição dos dados.

O trabalho de investigação dedicado à compreensão das propriedades magnéticas do Mn12Ac foi sintetizado com base no estabelecimento de dois requisitos principais que serviram para orientar a síntese das moléculas que exibem comportamento SMM de modo a aumentar a barreira de energia  $U_{\text{eff}}$ .<sup>34</sup> O primeiro requisito era conceber uma molécula com um *spin* total  $S$  elevado. Durante muito tempo, procuraram-se moléculas com nuclearidades cada vez maiores<sup>44-46</sup> através do acoplamento de muitos íons magnéticos. O segundo requisito era que estas moléculas possuísem um valor elevado e negativo de anisotropia magnética,  $D$ , de modo a estabilizar o sub-nível  $M_S$  mais elevado.<sup>47</sup> No entanto, o sucesso desta abordagem nos SMM de metais de transição não teve o sucesso esperado tendo sido teoricamente demonstrado que um estado fundamental com  $S$  elevado contrariava a obtenção de uma anisotropia magnética elevada.<sup>47</sup>

Um dos desenvolvimentos mais marcantes no advento dos SMM foi a descoberta de relaxação lenta da magnetização em complexos mononucleares, ou seja, com apenas um íon metálico com momento magnético anisotrópico elevado e rodeado de ligandos de baixa simetria. Isto contribuiu para simplificar a conceção das moléculas e o modelo das suas estruturas cristalinas, comparadas com

as arquiteturas mais elaboradas de muitos complexos polinucleares com elementos  $d$ .<sup>48</sup> Em 2003, foi descoberto o comportamento SMM em complexos mononucleares contendo um único íon magnético, de metal lantanídeo (Ln), as bisfalcianinas de Ln(III) (LnPc2)<sup>49</sup>. Estes SMMs mononucleares são geralmente conhecidos como magnetos de íon único (*Single ion magnets*, SIMs) e representam o mais pequeno nanomagnetismo imaginável. Devido à elevada anisotropia magnética uniaxial dos íons de transição interna com electrões  $f$ , e ao momento magnético orbital mais elevado do que nos metais  $d$ , estes sistemas podem apresentar barreiras de energia que atingem valores uma ordem de grandeza mais elevados do que nos SMMs análogos baseados em agregados polinucleares com elementos  $d$ . Por exemplo, o SIM (TbPc2)<sup>-</sup>, apresenta  $T_B = 1,7$  K e  $U_{\text{eff}} = 300$  K.

Este trabalho pioneiro abriu a porta à possibilidade de obter novos derivados baseados em compostos mononucleares de coordenação de terras raras. Desde então, mais de duas centenas de SIMs baseados em lantanídeos têm sido referidos, como por exemplo o metaloceno de disprósio [(Cp)Pr5]Dy(Cp\*)<sup>+</sup> que apresenta uma barreira de energia  $U_{\text{eff}} = 1541$  K e histerese magnética a temperaturas já acima da temperatura do azoto líquido, com  $T_B = 80$  K,<sup>50</sup> cujos gráficos se apresentam na Figura 6.

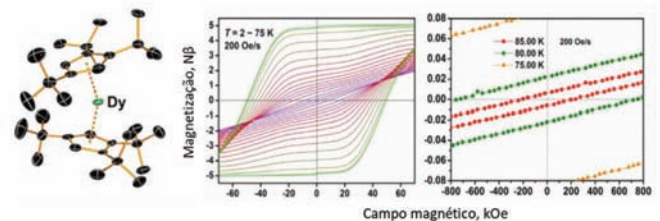


Figura 6 - Estrutura molecular do [(Cp)Pr5]Dy(Cp\*)<sup>+</sup> e curvas de histerese nos intervalos de  $T$  entre 2 e 85 K (adaptado de<sup>50</sup>).

## 5. Potenciais aplicações tecnológicas de SMMs e SIMs

Apesar do interesse na investigação fundamental que rodeia as propriedades físicas dos magnetos moleculares SMMs, a descoberta de histerese magnética de origem molecular fez suscitar o entusiasmo para a possibilidade de armazenar informação magnética numa só molécula apresentando assim potenciais aplicações em nanodispositivos para spintrónica molecular<sup>51</sup> e como *spin* qubits.<sup>52</sup> O grande inconveniente é, contudo, o facto das propriedades únicas dos SMMs serem apenas acessíveis utilizando o arrefecimento a temperaturas criogénicas (abaixo de 80 K), pelo menos por enquanto.

A spintrónica molecular baseia-se no controlo dos estados de *spin* de moléculas individuais. Ao contrário da eletrónica convencional, é possível usar as duas componentes de *spin*, *spin-up* e *spin-down*, para transmitir informações e dependendo do estado de magnetização, interagir com o meio para detecção, armazenamento, transporte e processamento de informações. O facto de os magnetos moleculares poderem apresentar um *spin* total elevado faz com que estes sistemas sejam particularmente interessantes nesta área aumentando a veloci-

dade no processamento de dados, reduzindo o consumo de energia elétrica e aumentando as densidades de integração em comparação com os componentes semicondutores convencionais.

Relativamente à sua aplicação em informação quântica, estes sistemas oferecem também oportunidades únicas para se observar efeitos quânticos, uma vez que a ocorrência de tunelamento quântico rápido é praticamente inevitável nestes sistemas.<sup>53</sup>

Alguns esforços no sentido da aplicabilidade têm vindo a ser explorados a partir de sistemas de SMM de metais de transição, nomeadamente com um derivado do complexo com quatro átomos de ferro  $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dpm})_6]$  ( $\text{L} = 11\text{-}(\text{acetylthio})\text{-}2,2\text{-bis}(\text{hydroxymethyl})\text{undecano-}1\text{-ol}$  e  $\text{Hdpm} = \text{dipivaloylmetano}$ ) depositado numa superfície condutora de  $\text{Au}(111)$ .<sup>54</sup> Estes estudos revelaram que a memória magnética se mantém, com o aparecimento de histerese magnética e relaxação lenta da magnetização.

Já com SIMs preparados com elementos  $f$ , o composto mais estudado tem sido a bisftalocianina de  $\text{Tb}(\text{III})$ ,  $[\text{TbPc}_2]$ . A robustez estrutural elevada desta molécula, a fácil funcionalização dos ligandos, além da estabilidade do ião  $\text{Tb}^{3+}$ , são algumas das vantagens que permitiram a sua implantação em várias superfícies, nomeadamente em nanotubos de carbono, onde foi detetada relaxação magnética, e foi possível a leitura e manipulação coerente dos seus estados electronucleares.<sup>55</sup>

## 6. Conclusão

A grande vantagem de desenvolver dispositivos baseados em moléculas é que estas podem ser mais facilmente projetadas e construídas atendendo à previsão das suas propriedades. Devido à riqueza química molecular é possível sintetizar uma grande variedade de sistemas e incorporar neles múltiplas funcionalidades, a partir da combinação de um ou mais blocos moleculares com propriedades distintas. A abordagem mais lógica para responder à necessidade crescente que as novas tecnologias e dispositivos requerem no sentido da miniaturização e da multifuncionalidade consiste em construir dispositivos que tirem proveito dos materiais moleculares. Atualmente esta é a principal força motriz para a expansão de áreas como a do magnetismo molecular, nomeadamente nas vertentes da spintrónica molecular, das memórias magnéticas ou das tecnologias quânticas. A versatilidade química e física destas moléculas e a sua resposta controlada a diferentes estímulos externos tornam estes nanomateriais os candidatos únicos para integrar essas novas classes de dispositivos tecnológicos. Espera-se que num futuro próximo surjam materiais moleculares magnéticos com propriedades análogas e em muitos casos melhoradas relativamente às dos materiais convencionais, o que levará inevitavelmente a um fascinante salto tecnológico na área do magnetismo.

## Bibliografia

- [1] Comstock, L. *Magnetic Information-Storage Materials*. in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (eds. Kasap, S. & Capper, P.) 1155-1191 (Springer US, 2006). doi:10.1007/978-0-387-29185-7\_51.
- [2] Gutfleisch, O. *et al.* *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*. *Adv. Mater.* 23, 821-842 (2011).
- [3] Moore, G. E. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. *Electronics* (1965).
- [4] Escudero, A. *et al.* *Molecular Bottom-Up Approaches for the Synthesis of Inorganic and Hybrid Nanostructures*. *Inorganics* 9, 58 (2021).
- [5] Haase, W. Oliver Kahn: *Molecular magnetism*. VCH-Verlag, Weinheim, New York 1993. ISBN 3-527-89566-3, 380 Seiten, Preis: DM 154,-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 98, 1208-1208 (1994).
- [6] *Magnetic Molecular Materials*. (Springer Netherlands, 1991). doi:10.1007/978-94-011-3254-1.
- [7] Blachowicz, T. & Ehrmann, A. *New Materials and Effects in Molecular Nanomagnets*. *Applied Sciences* 11, 7510 (2021).
- [8] Gütlich, P. & Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (eds. Gütlich, P. & Goodwin, H. A.) vol. 233 1-47 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [9] *Spin-crossover materials: properties and applications*. (Wiley, 2013).
- [10] Molnár, G., Rat, S., Salmon, L., Nicolazzi, W. & Bousseksou, A. *Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices*. *Adv. Mater.* 30, 1703862 (2018).
- [11] Kahn, O. & Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* 279, 44-48 (1998).
- [12] Coronado, E. *Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices*. *Nat Rev Mater* 5, 87-104 (2020).
- [13] Vieira, B. J. C. *et al.* *Correlation between Supramolecular Connectivity and Magnetic Behaviour of  $[\text{FeIII}(5\text{-X-qsal})_2]^+$ -Based Salts Prone to Exhibit SCO Transition*. *Magnetochemistry* 8, 1 (2021).
- [14] Bartual-Murgui, C. *et al.* *Spin-crossover metal-organic frameworks: promising materials for designing gas sensors*. *J. Mater. Chem. C* 3, 1277-1285 (2015).
- [15] Linares, J., Codjovi, E. & Garcia, Y. *Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection*. *Sensors* 12, 4479-4492 (2012).
- [16] Jureschi, C. *et al.* *Pressure Sensor via Optical Detection Based on a 1D Spin Transition Coordination Polymer*. *Sensors* 15, 2388-2398 (2015).
- [17] Mikolasek, M. *et al.* *Complete Set of Elastic Moduli of a Spin-Crossover Solid: Spin-State Dependence and Mechanical Actuation*. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 8970-8979 (2018).
- [18] Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L. & Nicolazzi, W. *Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects*. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3313 (2011).

- [19] Quintero, C. M. et al. *Hybrid spin-crossover nanostructures*. Beilstein J. Nanotechnol. 5, 2230-2239 (2014).
- [20] Ruiz, E. *Charge transport properties of spin crossover systems*. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14-22 (2014).
- [21] Sanvito, S. *Molecular spintronics*. Chem. Soc. Rev. 40, 3336 (2011).
- [22] Cruddas, J. & Powell, B. J. *Multiple Coulomb phases with temperature-tunable ice rules in pyrochlore spin-crossover materials*. Phys. Rev. B 104, 024433 (2021).
- [23] Nagy, V. et al. *Cellulose-spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: a proof of concept*. J. Mater. Chem. C 3, 7897-7905 (2015).
- [24] Kahn, O., Kröber, J. & Jay, C. *Spin Transition Molecular Materials for displays and data recording*. Adv. Mater. 4, 718-728 (1992).
- [25] Gütllich, P. & Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*. vol. 235 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [26] Nadeem, M., Cruddas, J., Ruzzi, G. & Powell, B. J. *Toward High-Temperature Light-Induced Spin-State Trapping in Spin-Crossover Materials: The Interplay of Collective and Molecular Effects*. J. Am. Chem. Soc. 144, 9138-9148 (2022).
- [27] Chen, Y.-C. et al. *Light- and temperature-assisted spin state annealing: accessing the hidden multistability*. Chem. Sci. 11, 3281-3289 (2020).
- [28] Létard, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. *Towards Spin Crossover Applications*. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* vol. 235 221-249 (Springer-Verlag, 2004).
- [29] van Slageren, J. *New Directions in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy on Molecular Nanomagnets*. in *EPR Spectroscopy* (eds. Drescher, M. & Jeschke, G.) vol. 321 199-234 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
- [30] Bogani, L. & Wernsdorfer, W. *Molecular spintronics using single-molecule magnets*. Nature Mater 7, 179-186 (2008).
- [31] Hill, S., Edwards, R. S., Aliaga-Alcalde, N. & Christou, G. *Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets*. Science 302, 1015-1018 (2003).
- [32] Wernsdorfer, W., Chakov, N. E. & Christou, G. *Quantum Phase Interference and Spin-Parity in Mn 12 Single-Molecule Magnets*. Phys. Rev. Lett. 95, 037203 (2005).
- [33] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Cornia, A. *Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters*. Chem. Commun. 725-732 (2000) doi:10.1039/a908254i.
- [34] *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*. vol. 122 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [35] *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. (Springer Netherlands, 1996). doi:10.1007/978-94-017-2319-0.
- [36] Gatteschi, D. & Sessoli, R. *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*. Angew. Chem. Int. Ed. 42, 268-297 (2003).
- [37] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Villain, J. *Molecular Nano magnets*. (Oxford University Press, 2006). doi:10.1093/acprof:oso/9780198567530.001.0001.
- [38] Neese, F. & Pantazis, D. A. *What is not required to make a single molecule magnet*. Faraday Discuss. 148, 229-238 (2011).
- [39] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. & Novak, M. A. *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*. Nature 365, 141-143 (1993).
- [40] Sessoli, R. et al. *High-spin molecules: [Mn12O12(O2CR)16(H2O)4]*. J. Am. Chem. Soc. 115, 1804-1816 (1993).
- [41] Lis, T. *Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate*. Acta Crystallogr B Struct Sci 36, 2042-2046 (1980).
- [42] Cornia, A. et al. *Disorder effects in Mn 12-acetate at 83 K*. Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun 58, m371-m373 (2002).
- [43] Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J., Maciejewski, J. & Ziolo, R. *Steps in the hysteresis loops of a high-spin molecule*. J. Appl. Phys. 79, 6031 (1996).
- [44] Aubin, S. M. J. et al. *Distorted Mn IV Mn III 3 Cubane Complexes as Single-Molecule Magnets*. J. Am. Chem. Soc. 118, 7746-7754 (1996).
- [45] Tasiopoulos, A. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A. & Christou, G. *Giant Single-Molecule Magnets: A{Mn84} Torus and Its Supramolecular Nanotubes*. Angew. Chem. Int. Ed. 43, 2117-2121 (2004).
- [46] Murugesu, M. et al. *Large Mn 25 Single-Molecule Magnet with Spin S = 51/2: Magnetic and High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Characterization of a Giant Spin State*. Inorg. Chem. 47, 9459-9470 (2008).
- [47] Milios, C. J. et al. *A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet*. J. Am. Chem. Soc. 129, 2754-2755 (2007).
- [48] Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P. & Layfield, R. A. *Lanthanide Single-Molecule Magnets*. Chem. Rev. 113, 5110-5148 (2013).
- [49] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. & Kaizu, Y. *Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level*. J. Am. Chem. Soc. 125, 8694-8695 (2003).
- [50] Guo, F.-S. et al. *Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet*. Science 362, 1400-1403 (2018).
- [51] Thiele, S. et al. *Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets*. Science 344, 1135-1138 (2014).
- [52] Shiddiq, M. et al. *Enhancing coherence in molecular spin qubits via atomic clock transitions*. Nature 531, 348-351 (2016).
- [53] Gaita-Ariño, A., Luis, F., Hill, S. & Coronado, E. *Molecular spins for quantum computation*. Nat. Chem. 11, 301-309 (2019).
- [54] Mannini, M. et al. *Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface*. Nature Mater 8, 194-197 (2009).
- [55] McAdams, S. G., Ariciu, A.-M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P. S. & Tuna, F. *Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies*. Coordination Chemistry Reviews 346, 216-239 (2017).



Bruno Vieira, concluiu o doutoramento em química em 2014 no tema dos materiais moleculares com transição de *spin*. Desde essa altura, em paralelo com a investigação na área dos materiais avançados, especializou-se na caracterização das fases de ferro

em amostras com múltiplas origens por Espectroscopia Mössbauer. É autor e co-autor de mais de 30 publicações científicas em diversas áreas onde se destacam os materiais avançados e as ciências da terra e da saúde. É investigador auxiliar no Instituto Superior Técnico, onde também é docente e responsável pelo Laboratório de Espectroscopia Mössbauer localizado no Campus Tecnológico e Nuclear.



Laura C. J. Pereira, Investigadora Principal do Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares do Instituto Superior Técnico (IST), é formada pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com Licenciatura em Química Tecnológica (1989), Mestrado em

Química-Física dos Materiais (1993) e Doutoramento em Química Inorgânica (1998). Desenvolve a sua actividade de investigação na área da Química e Física do Estado Sólido, nomeadamente em correlações estrutura/propriedades magnéticas de novos materiais avançados tais como, nanoestruturas à base de óxidos magnéticos, compostos multifuncionais de base molecular e intermetálicos com elementos *3d* e *f* (lantanídeos e/ou actinídeos). Tem mais de 166 publicações em revistas internacionais indexadas no *ISI Web of Knowledge*.



João Carlos Waerenborgh, Investigador Principal do Instituto Superior Técnico (IST), licenciou-se em Engenharia Química em 1979 no IST e, como Assistente de Investigação do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, completou o

Doutoramento em Química no IST em 1993. A sua atividade de investigação desenvolve-se na área da Química e Física do Estado Sólido, nomeadamente na caracterização de materiais moleculares multifuncionais e intermetálicos para além de caracterização mineralógica de amostras naturais e estudo da especiação do ferro em solos e escombros por espectroscopia Mössbauer. Responsável pela Infraestrutura de Espectroscopia Mössbauer do IST até 2022 e membro eleito do International Board on the Applications of the Mössbauer Effect (2016-2022). Conta com mais de 240 artigos indexados no *ISI Web of Knowledge*.

# Grandezas termodinâmicas em sistemas quânticos: um desafio fundamental

Luís Rodrigo Neves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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  $\Omega$ , 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,  $\Delta F$  a variação de energia livre (potencial de Helmholtz) entre dois estados de equilíbrio,  $\beta$  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].<sup>1</sup>

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-

<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup> 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  $H_S$ :

<sup>2</sup> 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.<sup>3</sup> 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 ( $\dot{\phantom{x}}$ ) 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  $H_{\text{int}}$  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].<sup>4</sup>

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].

<sup>3</sup> O estado físico de um sistema quântico aberto é descrito por um operador chamado operador densidade (ou matriz densidade),  $\rho$ , 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.

<sup>4</sup> 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]

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

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 Shannon<sup>5</sup>, 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  $\rho$  que descreve o estado de um sistema, a entropia informacional quântica, ou entropia de von Neumann, é definida como [42]

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

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-

<sup>5</sup> 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  $\rho$  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 Rodrigo 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).

# A Gazeta vista pela inteligência artificial

Carlos Herdeiro

Departamento de Matemática, Universidade de Aveiro

"Convidei" o *ChatGPT*, conhecido modelo de linguagem com inteligência artificial, para uma conversa sobre a Gazeta de Física. As perguntas (GF) foram feitas em inglês e apresenta-se a tradução. As respostas foram solicitadas em Português Europeu e portanto não fiz qualquer tradução. Observa-se que, ainda assim, alguns/algumas termos/expressões surgem em Português do Brasil. Segue-se a transcrição literal das respostas do Chat. Cada resposta demorou cerca de 2-3 minutos a ser completada pelo *Chat*. O veredicto fica a cargo do leitor.

**GF:** Fale-me da Gazeta de Física, o boletim da Sociedade Portuguesa de Física.

**Chat:** A Gazeta de Física é o boletim informativo da Sociedade Portuguesa de Física, uma organização que representa os físicos em Portugal. A Gazeta de Física é uma publicação mensal que contém artigos, notícias e informações sobre a física em Portugal e no mundo.

A revista publica artigos de investigação e divulgação científica sobre diversos temas em física, desde a física fundamental até as aplicações práticas. A Gazeta de Física também apresenta relatos de eventos e conferências realizadas pela Sociedade Portuguesa de Física, além de notícias sobre os últimos avanços em física e tecnologia.

A Gazeta de Física é uma importante fonte de informação para a comunidade de físicos em Portugal e um meio de divulgação da física para o público em geral. A revista também promove a interação e a colaboração entre os físicos portugueses e a comunidade científica internacional.

A Gazeta de Física está disponível em formato impresso e online e é distribuída gratuitamente para todos os membros da Sociedade Portuguesa de Física

**GF:** Tem a certeza que a Gazeta de Física é publicada mensalmente?

**Chat:** Peço desculpa pelo meu erro anterior. A Gazeta de Física não é uma publicação mensal, mas sim

uma revista trimestral da Sociedade Portuguesa de Física. Obrigado por me alertar.

**GF:** Que artigo publicado na Gazeta de Física adquiriu maior notoriedade e porquê?

**Chat:** Não há um artigo específico publicado na Gazeta de Física que tenha adquirido uma notoriedade particularmente grande fora da comunidade de físicos em Portugal. No entanto, a Gazeta de Física já publicou vários artigos importantes e de grande relevância para a física em Portugal e no mundo.

Por exemplo, a revista já publicou artigos sobre as contribuições de físicos portugueses para a ciência, como a descoberta de novos materiais supercondutores e a investigação sobre a radiação cósmica de fundo. Além disso, a Gazeta de Física também já publicou artigos sobre as aplicações da física em diversas áreas, como a medicina, a energia renovável e a tecnologia da informação.

Embora nenhum artigo específico tenha adquirido uma notoriedade excepcional, a Gazeta de Física continua a ser uma publicação importante para a comunidade de físicos em Portugal e um meio de divulgação da física para o público em geral.

**GF:** Existem estratégias provadas para aumentar a notoriedade de uma publicação como a Gazeta de Física?

**Chat:** Existem várias estratégias que podem ser utilizadas para aumentar a notoriedade de uma publicação como a Gazeta de Física:

1. Melhorar a qualidade e a relevância dos artigos publicados, tornando-os mais interessantes e acessíveis para um público mais amplo.
2. Promover a revista em eventos científicos e conferências, bem como através de redes sociais e outros meios de comunicação.
3. Estabelecer parcerias com outras publicações científicas e instituições académicas, para aumentar a visibilidade da revista e a sua credibilidade no meio científico.

4. Investir em *marketing* e publicidade, utilizando anúncios e campanhas *online* para atrair mais leitores e aumentar a notoriedade da revista.

5. Oferecer conteúdo exclusivo, como entrevistas com físicos proeminentes ou artigos sobre tópicos controversos ou inovadores, que possam atrair a atenção do público em geral e promover o debate sobre a física.

É importante lembrar que a construção de uma reputação forte e duradoura requer tempo, esforço e investimento contínuo. A Gazeta de Física deve manter um elevado padrão de qualidade e relevância, e estar sempre atenta às necessidades e interesses da sua audiência, para manter e expandir a sua notoriedade ao longo do tempo.

**GF:** Pode descrever algumas outras publicações com âmbito semelhante à Gazeta de Física?

**Chat:** Existem várias publicações semelhantes em âmbito à Gazeta de Física, que são dedicadas à divulgação da física e da ciência em geral. Algumas das publicações mais conhecidas incluem:

1. *Physics World* - uma revista mensal publicada pelo *Institute of Physics* (IOP), que apresenta artigos, notícias e análises sobre avanços recentes na física e suas aplicações em outras áreas.

2. *Scientific American* - uma revista mensal que publica artigos sobre uma ampla gama de tópicos científicos, incluindo física, biologia, química e tecnologia

3. *Nature Physics* - uma revista científica revisada por pares que publica artigos de pesquisa em física teórica e experimental, bem como artigos de revisão e notícias sobre a física.

4. *American Journal of Physics* - uma revista científica revisada por pares que publica artigos de pesquisa em física teórica e experimental, bem como artigos sobre educação em física.

5. *Revista Brasileira de Ensino de Física* - uma revista científica revisada por pares dedicada ao ensino e à divulgação da física no Brasil.

Cada uma dessas publicações tem um público e um foco ligeiramente diferentes, mas todas são importantes para a promoção e divulgação da física e da ciência em geral.

**GF:** Pode sugerir um tópico para um possível grande artigo numa edição futura da Gazeta de Física.

**Chat:** Claro, aqui está uma sugestão de tópico para um artigo na Gazeta de Física:

"*Tecnologia de armazenamento de energia renovável: desafios e oportunidades para a física*".

O artigo poderia explorar as várias tecnologias de armazenamento de energia renovável, como baterias de íon de lítio, hidrogênio verde e tecnologia de fluxo de energia, e discutir os desafios físicos associados à sua implementação em grande escala. Além disso, o artigo poderia abordar as oportunidades e implicações econômicas e ambientais do armazenamento

de energia renovável, e como a física pode desempenhar um papel crucial na superação desses desafios. Seria uma abordagem interessante e relevante para a física e para a sociedade em geral.

**GF:** E poderia sugerir um outro artigo para um futura edição da Gazeta de Física, mas desta vez sobre física fundamental?

**Chat:** Com certeza, aqui está uma sugestão de tópico para um artigo sobre física fundamental que poderia ser publicado na Gazeta de Física "Perspetivas atuais em Física de Partículas: Explorando os Mistérios do Universo".

Este artigo poderia explorar os últimos desenvolvimentos na física de partículas, incluindo avanços em nosso entendimento sobre a natureza da matéria escura, a existência do bóson de Higgs, e as propriedades dos neutrinos. O artigo poderia discutir também os experimentos de grande escala, como o Grande Colisor de Hádrons (LHC), e as implicações desses avanços para a compreensão geral da física teórica. Além disso, o artigo poderia abordar as próximas grandes questões na física de partículas e as perspectivas para a descoberta de novas partículas fundamentais, e como essas descobertas podem ajudar a moldar nossa compreensão da natureza do universo.

## Multimédia

«Um Dicionário de Cientistas, Engenheiros e Médicos em Portugal»



José Braga

A abordagem biográfica é uma das formas mais antigas de História da Ciência, tendo sido cultivada com o intuito moralizador, muitas vezes de maneira quase hagiográfica, não sendo raras as biografias em que o biógrafo se deixa deslumbrar pelo biografado. As razões para esses erros são diversas, sendo de destacar a identificação entre o escritor e o objeto de estudo.

A biografia tem, claro, um papel limitado aos cientistas mais relevantes, os com importância pioneira, fundadores ou chefes de escolas de investigação, que fizeram descobertas marcantes ou desempenharam funções públicas. Ainda assim, esta abordagem é uma forma popular de História da Ciência, podendo dirigir-se a um público alargado e permitindo compreender a transmissão do pensamento próprio da época em que o cientista viveu. É uma boa forma de dar uma perspetiva da Ciência integrada nos seus contextos social, económico, cultural, político e/ou religioso.

É com base nestas últimas premissas que o Centro Interuniversitário de História da Ciência e da Tecnologia está a desenvolver um «Dicionário de Cientistas, Engenheiros e Médicos em Portugal» acessível pela *internet* no sítio <https://dicionario.ciuhct.org/>. A finalidade desta iniciativa é consolidar informação sobre cientistas, engenheiros e médicos nacionais ou estrangeiros que tenham trabalhado no nosso país (incluindo antigas

Dicionário acessível na *internet* em:  
<https://dicionario.ciuhct.org/>

colónias). O dicionário tem como modelos o *New Dictionary of Scientific Biography* (dirigido por Noretta Koertge) e o Dicionário de Educadores Portugueses (dirigido por António Nóvoa).

Os autores das entradas do dicionário são, sobretudo, Historiadores da Ciência, mas há convites a diversos especialistas para vários biografados. Apela-se ainda à ciência cidadã, podendo o leitor contribuir com uma biografia (publicada seguindo o livro de estilo e após o processo de revisão), contactando para o endereço eletrónico [ciuhctcomunica@fc.ul.pt](mailto:ciuhctcomunica@fc.ul.pt)

Realizado por peritos e de acesso livre, este dicionário pretende atingir e ser útil ao grande público, especialmente, estudantes, investigadores e professores de diferentes áreas e níveis de ensino. Para isso, estarão contemplados mais de 400 nomes, desde humanistas dos séculos XV e XVI, como Francisco de Holanda, ou cartógrafos, caso de Pedro e Jorge Reinel; navegadores, por exemplo, António de Naiera, ou corógrafos, caso do padre António Carvalho da Costa. Os naturalistas do século XVIII, como José Francisco Correia da Serra ou Teodoro de Almeida, não foram esquecidos. Este empreendimento alcança igualmente o período contemporâneo, englobando também biólogos, como José Anchieta ou Teles Palhinha; engenheiros, caso de Manuel Afonso de Espregueira; farmacêuticos, entre outros, Alberto Ralha; físicos, como Manuel Valadares; geógrafos, por exemplo, Orlando Ribeiro; geólogos, caso de Paul Choffat e Carlos Teixeira; matemáticos, como Daniel Augusto da Silva; médicos, caso de Marck Athias e Ricardo Jorge; e químicos, por exemplo, António Ferreira da Silva.

Desafiamos o leitor a navegar por este dicionário e a descobrir por si a enorme quantidade de pessoas que produziram Ciência em Portugal, como a fizeram e em que circunstâncias.

# Como funciona o comboio maglev?

Helena Arede<sup>1</sup>, Joana Pancas<sup>1</sup>, Constança Providência<sup>1,2</sup>, Rita Wolters<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Rómulo - CCVUC, Universidade de Coimbra

<sup>2</sup> CFisUC, Departamento de Física, Universidade de Coimbra

<sup>3</sup> Ilustradora



## Material

- magnetes furados
- um lápis comprido
- objetos diversos
- plasticina
- caneta de feltro

## Materiais magnéticos

Desafio-vos a organizarem o jogo “caça aos magnetes” na sala de aula. Qual de vocês consegue encontrar mais magnetes? E agora um segundo jogo: “caça aos objetos que o magnete agarra”. Para este segundo jogo cada um precisa de um magnete e de um bloco onde escreve as suas descobertas. Quem encontrou mais magnetes? E o que descobriram relativamente aos objetos/materiais que os magnetes “agarram”, ou, diria um físico, atraem? Quem identificou um maior número de materiais que não são/são atraídos pelo magnete? Apenas materiais com propriedades magnéticas são atraídos pelos magnetes. Entre estes materiais está o ferro e o aço, que é uma liga com ferro, dois materiais bem comuns. Outro material é o níquel, um metal usado nas moedas de 1 € e 2 €. Com o magnete verifica quais das moedas que usamos são atraídas. Verás que as moedas de 1, 2 e 5 cêntimos, com ferro na sua composição, são atraídas pelo magnete, mas não as moedas de 10, 20 e 50 cêntimos. Estas moedas são essencialmente feitas de cobre e não têm qualquer material magnético na sua composição. Experimenta agora as de 1 € e 2 €. O que concluis? Estas moedas não têm ferro mas têm níquel que também é magnético. Só materiais realmente muito especiais têm propriedades magnéticas.

Podes verificar que tecido, papel, alumínio, cobre, vidro, plástico não são atraídos por um magnete.

## Um magnete que levita

Uma aplicação do magnetismo é a construção de comboios que podem deslocar-se a uma velocidade muito alta porque levitam, i.e. flutuam no ar, e, por isso, não perdem energia por não rasparem numa superfície: são os comboios de levitação magnética (do inglês, *magnetic levitation transport* - maglev). Vamos perceber como funcionam.

Toma um conjunto de magnetes furados no centro. Podes comprá-los com a forma de círculos furados. Precisas ainda de um lápis comprido e de um pedaço de plasticina. As figuras 1 a 7 podem ajudar-te a seguir as indicações propostas. Espeta o lápis na plasticina e coloca-o na vertical. Pega em dois magnetes e coloca um sobre o outro de modo a ficarem colados um ao outro. Enfia os magnetes colados no lápis. Faz uma cruz no magnete que está em



Figura 1 - lápis vertical com plasticina

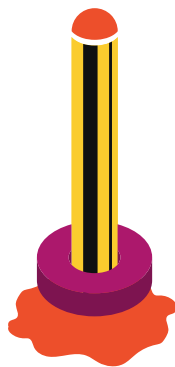


Figura 2 - um magnete enfiado no lápis

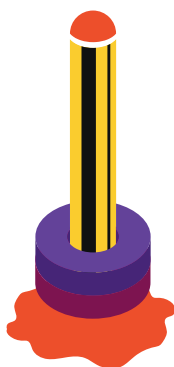


Figura 3 - dois magnetes que se atraem enfiados no lápis

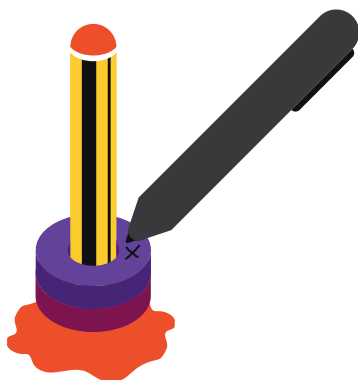


Figura 4 - marcar com uma cruz face de cima



Figura 5 - marcar com uma cruz magnete da base

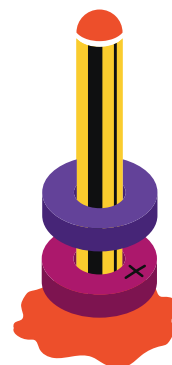


Figura 6 - dois magnetes repelem-se

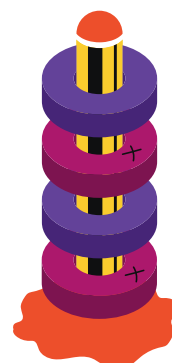


Figura 7 - espetada de magnetes que se repelem

cima. Agora retira este magnete, vira-o de modo a ficar com a face que estava para cima virada para baixo. O que observas? Consegues que os magnetes coleam um ao outro?

Não! Os magnetes repelem-se. A força magnética atua à distância, tal como a força gravítica. A diferença é que a força gravítica sempre puxa os objetos para o centro da Terra – se largares um objeto ele cai em direção ao chão porque é atraído pela força gravítica da Terra. Mas a força magnética pode ser atrativa - é o que se passa quando colaste dois magnetes um ao outro ou quando foste à procura de objetos que se agarram ao teu magnete. Mas também pode ser repulsiva. É por isso que consegues colocar um magnete a flutuar.

Retira o magnete de cima e marca uma cruz na face de cima do magnete que está em cima da plasticina. Agora repete com os restantes magnetes o que fizeste com o segundo magnete: um a um enfia no lápis de modo a colarem-se ao magnete de baixo e marca uma cruz na face de cima. No final deves ter todos os magnetes marcados com uma cruz numa face e sem nada na outra.

Usando o lápis para enfiar os magnetes, verifica o que acontece quando tentas juntar duas faces com cruz ou duas faces sem cruz.

Repelem-se! Sim, os magnetes só se atraem se juntares uma face com cruz com uma face sem cruz! Dizemos que um dos lados é o lado norte do magnete e o outro é o lado sul. Para saberes qual é o lado norte podes aproximá-lo de uma bússola: o lado sul do magnete atrai o norte da bússola, o lado norte do magnete repele o norte da bússola. Consegues enfiar

todos os ímãs no lápis sem que nenhum se toque?

Agora que conheces algumas propriedades dos ímãs podes imaginar diversas aplicações.

Deixas cair uma caixa de cliques no chão ou, sem querer, misturas uma caixa de cliques com uma caixa de doces de papel: consegues propor um modo rápido de os apanhar ou separar? Ou tens uma caixa cheia de moedas: como podes separar rapidamente as moedas de 1, 2 e 5 cêntimos?

Imagina que consegues forrar os carris de um trajeto que liga duas cidades com ímãs muito fortes com o lado da cruz para cima. E agora aplicas outros ímãs igualmente fortes na parte de baixo de um comboio com a cruz virada para baixo e obrigas o comboio a deslizar entre guias por cima dos ímãs aplicados nos carris: obtiveste um maglev. Tenta construir um com os teus colegas! Terás de fazer um projeto.

## Agradecimentos

Agradecemos à Lucília Brito a revisão do texto e as sempre ótimas sugestões.

## Bibliografia

[1] Ciência a Brincar, Constança Providência, Helena Alberto, Carlos Fiolhais, Editorial Bizâncio, 1999



Figura 8 - O Transrapid 09 na Saxónia do Norte, Alemanha, um comboio maglev  
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/Transrapid-emsland.jpg>

# notícias

## Abertura do concurso para os Prémios de Incentivo da Excelência no Ensino da Física no 3.º ciclo e Ensino Secundário

Com o apoio da Fundação “la Caixa” e do Banco BPI

Encontra-se aberto até final de 2023 o período de candidatura aos Prémios de Incentivo da Excelência no ensino da Física no 3.º Ciclo e Secundário, atribuídos pela Sociedade Portuguesa de Física. Os prémios destinam-se a professores dos ensinos básico ou secundário (grupo 510), que desenvolvam a sua atividade docente em Portugal, cuja atividade e especial dedicação ao ensino evidenciem um trabalho significativo para o ensino-aprendizagem da Física.

Os prémios distribuem-se pelas categorias: carreira (Prémio Rómulo de Carvalho), boas práticas pedagógicas (Prémio André Freitas) e melhor artigo na Gazeta de Física (Prémio Lídia Salgueiro), contando com o patrocínio exclusivo da Fundação “la Caixa” e do Banco BPI. A cada prémio corresponde um valor pecuniário e um diploma.

Os candidatos devem ser propostos por iniciativa da escola em que lecionam, por iniciativa de pelo menos três sócios da Sociedade Portuguesa de Física, ou por proposta da Direção da Sociedade

Portuguesa de Física. As candidaturas devem ser acompanhadas de duas cartas de recomendação, e ainda do Curriculum Vitae, no caso do prémio carreira Rómulo de Carvalho, e do Curriculum Vitae e de um portefólio que documente as boas práticas pedagógicas, no caso do prémio André Freitas. As candidaturas aos prémios de carreira e de boas práticas pedagógicas encontram-se abertas até 31 de dezembro de 2023.

O prémio para o melhor artigo na Gazeta de Física contempla os artigos publicados nos dois anos civis anteriores ao da abertura do concurso. A apreciação desses artigos é efetuada independentemente de qualquer candidatura.

A entrega dos prémios decorrerá na FÍSICA 2024 - 24.ª Conferência Nacional de Física/34.º Encontro Ibérico para o Ensino da Física a decorrer em 2024, em Coimbra.

Para mais informações consultar:

<https://www.spf.pt/PREMIOSLACAIXA2024>



**PRÉMIO RÓMULO DE CARVALHO**  
**PRÉMIO ANDRÉ FREITAS**  
**PRÉMIO LÍDIA SALGUEIRO**





# Vencedores da Olimpíada Regional de Física 2023


Decorreu no passado sábado, 22 de abril, a etapa regional das Olimpíadas de Física. Os vencedores foram:

## Escalão A


### Escalão A - Norte Litoral

 Henrique Ramos Gonçalves  
Bruno Manuel Ferreira e Costa  
Francisco Luís Ferreira Marabuto da Silva  
Colégio de Ermesinde

 Miguel António Pereira da Silva  
António Dinis Sousa Baldaia  
Pedro Machado Ferreira  
Escola Secundária de Penafiel


 Carolina Silva Leal Moreira Monteiro  
Nina Marques da Silva de Lemos Pires  
Edgar Urien Cabral Pinto Maia da Mota  
Colégio "Casa Mãe"


### Escalão A - Norte Interior


 Diogo Borges Fernandes  
Maria Augusta Queirós Ramos  
Sara Luís da Cunha Lúcio  
EB e Secundária de Mondim de Basto

 Maria Margarida Seródio Cecílio  
Carla Sofia Rei Morgado  
Sara Filipa Santana Santos  
EB e Secundária de São João da Pesqueira


### Escalão A - Centro Litoral


 Mafalda Filipa Duarte Pombo  
David Lauro Antunes  
Carolina Francisca Teixeira dos Santos  
Escola Secundária Alves Martins, Viseu


 Ana Patrícia Júlio Ribeiro  
Guilherme Manuel Calado de Oliveira  
Henrique de Nóbrega Malça de Almeida Neto  
Escola Secundária José Estevão, Aveiro

 Afonso Silva  
Matilde Marques  
João Tiago Castelo  
Colégio Rainha Santa Isabel, Coimbra


### Escalão A - Centro Interior


 Afonso Cavalheiro Galvão  
David João Santos Domingos  
Luís Filipe Ferreira Oliveira  
Escola Cidade de Castelo Branco


 David Santos  
Pedro Almeida  
Bernardo Brás  
Escola do Fundão

 Bruna Almeida Rebelo  
Diogo Figueiredo  
Emanuel Fonseca  
Escola Fornos de Algodres


### Escalão A - Região Lisboa


 Jaime Valentim do Carmo Sousa  
Daniel Rosa Martins  
António Vitorino Cordeiro Queiroz  
Colégio Moderno


 Francisca Puga Queirós de Azevedo Cruz  
Rafael Liebermann Paiva de Andrade Viana  
Tiago Bernardino Manique  
Academia de Música Santa Cecília

 Diogo Sousa Lavrador Marques de Aguiar  
Leonor Almeida de Azevedo  
Rafael Alexandre de Andrade Soares Marques  
Agrupamento de Escolas Patrício Prazeres


### Escalão A - Região Açores

 Rodrigo D'Almeida Lima Canêdo dos Santos  
Mafalda Lopes da Cunha Vaz  
Isabel Vilela de Carvalho Benevides Sousa  
Escola Secundária Domingos Rebelo


 Beatriz Buenaventura Moniz  
Martim Casanova de Sousa Cabral  
Miguel Salvador Marques Almiro Costa  
Escola Secundária das Laranjeiras

 Maria da Luz de Mesquita Diniz  
Constança Melo Toste Belerique Ormonde  
José Gabriel Garcia de Vargas Martinho Teixeira  
Escola Básica e Secundária Tomás de Borba



### Escalão A - Região Madeira

 Marcos Pires  
Matilde Pedras  
Santiago Simas  
EB 23 Dr. Alfredo F. Nóbrega Júnior

 Diogo Luís Gama Ferreira de Mendonça  
Dinis Mateus Jardim Candelária  
José Hélder Freitas Vieira  
EB e Secundária Bispo D. M. F. Cabral

 Henrique Gonçalves Sousa  
Lara Filipa Teixeira Sousa  
Inês Câmara Pequenezza  
EB e Secundária da Calheta/ PE da Calheta

### Escalão A - Região Faro




-  Carolina da Cunha Afonso de Oliveira  
Luís Ye  
Colégio Internacional de Vilamoura
-  Rafael Duarte de Almeida Veiga  
Escola Básica Integrada de Ferreiras

### Escalão B






#### Escalão B - Norte Litoral






-  David Marante Moura  
Escola Secundária c/ 3.º ciclo de Paredes
-  Rodrigo Henriques Roque  
Escola Secundária de Valongo
-  Ivan Romeu Pereira Pinto  
Esc. Sec. com 3.º Ciclo do EB de Fafe
-  Afonso Costa de Sousa  
Escola Secundária Tomaz Pelayo, Santo Tirso
-  Alexandre Miguel Lemos Ferreira  
Esc. Sec. com 3.º Ciclo do EB de Fafe
-  Francisco Silva Correia  
Escola Secundária de Estarreja
-  Gabriela Pinto da Costa Sá de Meireles  
Colégio Nova Encosta
-  Inês Alves Padrela Pinto Correia  
EB e Secundária Carolina Michaelis, Porto
-  Miguel Santos Cardoso Fernandes da Silva  
Colégio Liceal de Santa Maria de Lamas
-  Victor Resende Coelho  
EB e Secundária de Santa Maria da Feira

#### Escalão B - Norte Interior




-  João Luís Ramos Silva  
EB e Secundária de Vila Pouca de Aguiar - Sul
-  António Manuel Charrão Rodrigues  
EB e Secundária de Vila Pouca de Aguiar - Sul
-  Luís Guilherme Vicente Pino  
Escola Secundária Emídio Garcia, Bragança

#### Escalão B - Centro Litoral












-  Gonçalo Nogueira Martins  
Colégio de Nossa Senhora da Assunção, Anadia
-  Luís Duarte de Jesus  
Escola Secundária Dr. Mário Sacramento, Aveiro
-  Maria Miguel Silva Pereira  
Escola Secundária Marques de Castilho, Águeda
-  Tiago Alexandre Rodrigues Botelho  
Escola Secundária Alves Martins, Viseu
-  Hugo Miguel Carvalho Antunes  
Colégio da Rainha Stª Isabel, Coimbra

-  Arthur Vinicius Duarte  
Escola Secundária Alves Martins, Viseu
-  Pedro Miguel da Veiga e Moura Alves Romão  
Escola Secundária Dr. Mário Sacramento, Aveiro
-  Dinis dos Santos Rosa  
Colégio de Nossa Senhora da Assunção, Anadia
-  Rodrigo da Luz Moreira  
EB e Sec. Eng. Dionísio Augusto Cunha, Nelas
-  Tomás Penas Bernardo  
Externato Cooperativo da Benedita




#### Escalão B - Centro Interior

-  Simão Pedro Garcia Mendes  
Escola Secundária de Seia
-  Mariana Filipa Domingues Antunes  
Agrupamento de Escolas Padre António de Andrade
-  Martim Vicente  
Escola Quinta das Palmeiras




#### Escalão B - Região Lisboa

-  Inês Costa  
Externato Marista de Lisboa
-  Dinis Maria Domingos Pinto  
Escola Secundária José Gomes Ferreira, Lisboa
-  Sebastião Miguel Teixeira de Mendonça  
Colégio Pedro Arrupe
-  Pedro Sêrro Elias  
Colégio Salesiano Oficinas de S. José
-  Matilde Gameiro Mestre  
Colégio Pedro Arrupe
-  Pedro Miguel dos Santos Capitão  
Escola Secundária de Gago Coutinho
-  Raquel Vitorino Vieira  
Escola Secundária do Restelo, Lisboa
-  Felipe Lôbo Barros Santana  
Esc. Sec. c/ 3.º Ciclo do EB da Qta. do Marquês
-  Gabriel Libório Neto  
Escola Secundária Sebastião e Silva, Oeiras
-  Lucas Alexandre Penalva Camarinha  
Esc. Sec. Luís de Freitas Branco, Paço de Arcos, Oeiras
-  Tiago Fernandes Rodrigues Aguiar de Jesus  
Esc. Sec. Luís de Freitas Branco, Paço de Arcos, Oeiras




#### Escalão B - Região Açores

-  Matias Fernandes Alves  
Escola Secundária Domingos Rebelo
-  Pedro Filipe de Sousa Silva  
Escola Secundária Domingos Rebelo
-  Matilde Sousa Couto  
Escola Secundária Antero de Quental

### Escalão B - Região Madeira

-  Dinis Manuel Serôdio da Fonseca  
Escola da APEL
-  João Bernardo de Jesus Ghira  
Escola Secundária Jaime Moniz
-  Maria Santos Martins de Sá  
Escola da APEL

### Escalão B - Região Faro

-  Dinis Filipe Rocha da Cruz  
Escola Secundária Diogo de Guveia
-  Emanuel Afonso Fonseca Inácio Pinto Gago  
Escola Secundária de Pinheiro e Rosa
-  Vicente Eustace Sengo da Costa  
Escola Secundária de Pinheiro e Rosa

## 9.º Encontro de Professores de Física e Química, 4 e 5 de setembro 2023

Nos dias 4 e 5 de setembro de 2023, terá lugar a 9.ª edição do Encontro de Professores de Física e Química na Universidade do Algarve.

De cariz eminentemente prático, este evento é composto fundamentalmente por oficinas, onde é feita uma abordagem experimental a diversos temas de Física e de Química, mas também relacionados com o entrosamento entre estas áreas científicas e outras como a Biologia, a Geologia, o Ambiente ou a Informática, em linha com o espírito de interdisciplinaridade e de abordagem dos desafios sociais atuais, patentes nas aprendizagens essenciais dos ensinos básico e secundário. Conta ainda com duas palestras, uma na área da Física e outra na área da Química, nas quais serão abordados temas relacionados com descobertas científicas e desenvolvimentos tecnológicos recentes, com relevância para o corpo de conhecimento destas ciências e impacto nas nossas vidas e no planeta. Este Encontro pretende ser um espaço onde docentes dos ensinos básico e secundário e do ensino superior possam partilhar experiências e discutir temas de ciência, num ambiente descontraído e de sã convivência.

As inscrições encontram-se abertas.

Para mais informações e inscrição, consultar:  
<http://9enpfq.spf.pt/>



## 9º Encontro de Professores de Física e Química

# Lançamento de nova revista do Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas

O LIP - Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas - lançou recentemente a revista INTERACÇÕES. Esta revista destina-se a todos os curiosos em relação a Física de Partículas e Astropartículas, bem como às tecnologias associadas.

No editorial do primeiro número, explica-se a origem do nome da revista:

*"Porque no fundo é sempre de interações que tratamos - sejam elas entre partículas elementares ou com o Universo distante, entre computadores em rede ou entre disciplinas para criar aplicações inovadoras, entre seres humanos ou comunidades. Utilizamos a física e os seus métodos, juntamente com ferramentas e modelos computacionais de grande escala, para estudar as interações e compreender o mundo que nos rodeia em muitos campos e problemas complexos diferentes."*

O LIP espera lançar dois números por ano - o de Primavera e o de Outono - e deseja a todas e a todos boas leituras!

A revista encontra-se disponível em: <https://www.lip.pt/lfiles/interaccoes-EDICAO-N-2023-1.pdf>



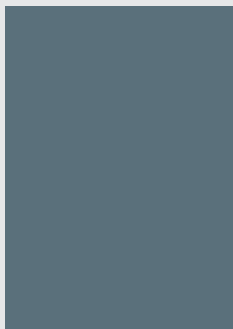
# TABELA PUBLICIDADE GAZETA DE FÍSICA



1 - Verso Capa



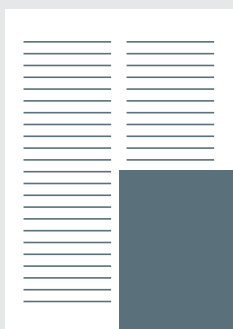
2 - Contracapa



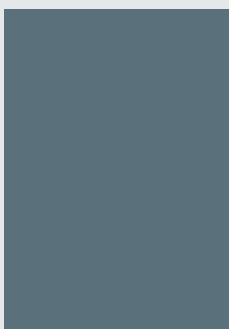
3 - Página



4 - 1/2 Página



5 - 1/4 Página



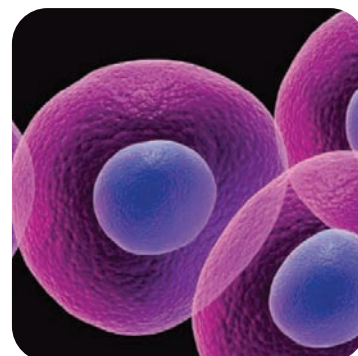
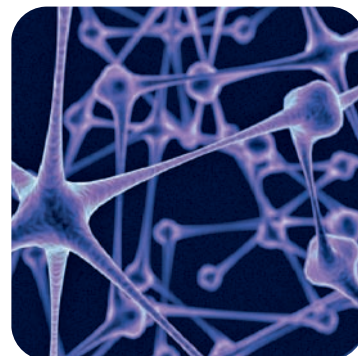
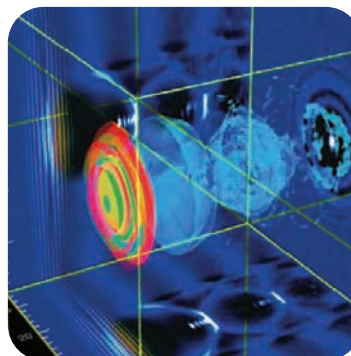
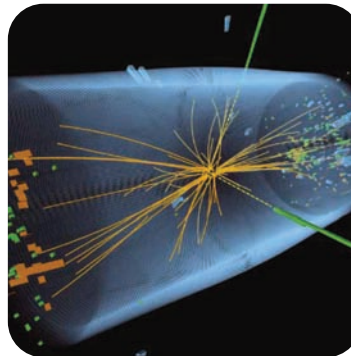
6 - Destacável/folha



7 - Rodapé



Para os físicos e amigos da física.  
WWW.GAZETADEFISICA.SPF.PT



## Tabela (acresce IVA)

1 - 1.500,00 €	Descontos
2 - 2.000,00 €	Sócios coletivos - 20%
3 - 800,00 €	Quantidade
4 - 600,00 €	2 x 20%   3 x 30%   4 x 40%
5 - 400,00 €	Tiragem: 3000 exemplares
6 - 1.500,00 €	Consulta online 15000 (C/CPLP)
7 - 100,00 €	Facebook ~40000 (C/CPLP)

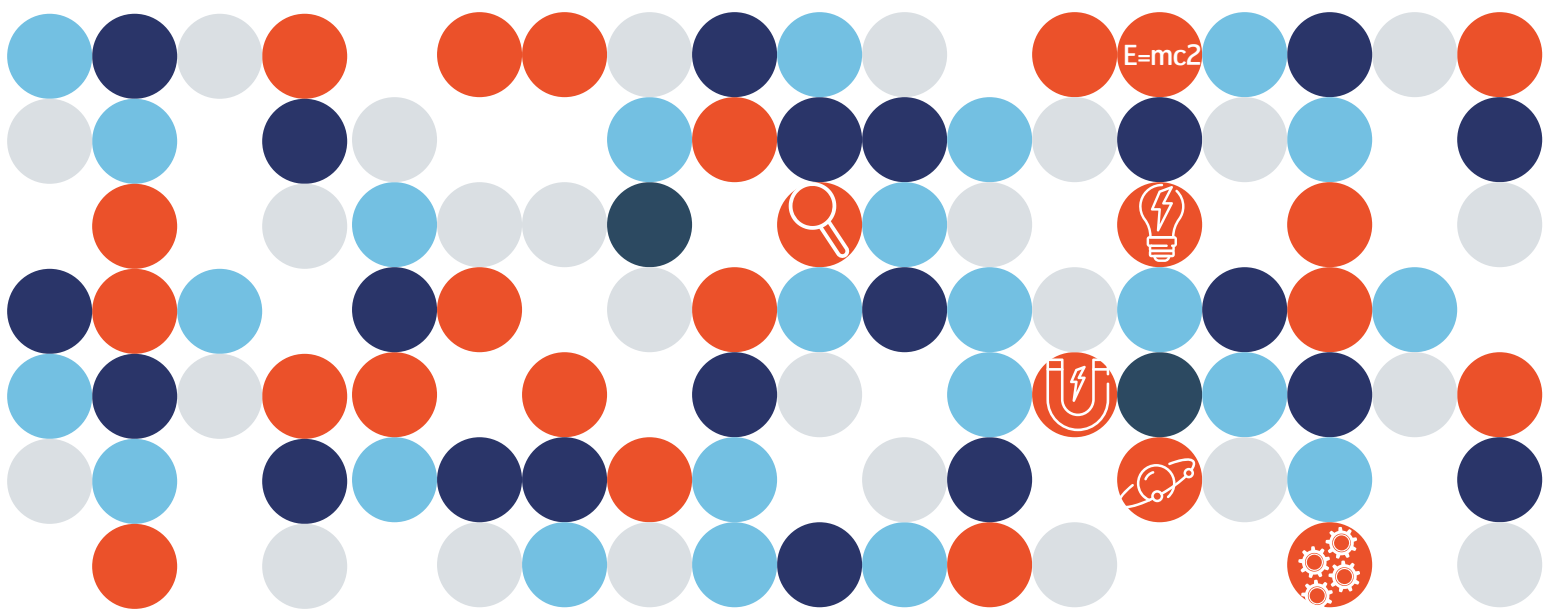
## CONTACTOS:

Sociedade Portuguesa de Física  
Av. da República, 45 - 3º Esq. | 1050-187 Lisboa  
Telef.: 217 993 665 | spf@spf.pt

# PRÉMIOS DE INCENTIVO DA EXCELÊNCIA

no ensino da física no 3.º ciclo  
e secundário

- PRÉMIO RÓMULO DE CARVALHO
- PRÉMIO ANDRÉ FREITAS
- PRÉMIO LÍDIA SALGUEIRO



[www.spf.pt/premios](http://www.spf.pt/premios)

com o apoio:

