

Introdução à termodinâmica quântica e os teoremas de flutuação

Gabriel T. Landi

Instituto de Física de Universidade de São Paulo

Curso de Verão - IFUSP

09 de fevereiro de 2017

Introdução

- ◆ A termodinâmica tradicionalmente foi desenvolvida para lidar com sistemas *macroscópicos*.
- ◆ Isso mudou a partir da década de 90, onde percebeu-se que também era possível definir grandezas e processos termodinâmicos para sistemas microscópicos, com uma interpretação física coerente.
 - ◆ Essa área é conhecida como “*Termodinâmica estocástica*”.
- ◆ Pouco tempo depois viu-se que era possível estender estas idéias para *sistemas quânticos*.
 - ◆ Essa área é conhecida como “***Termodinâmica quântica***”.
 - ◇ E é sobre ela que vamos falar hoje.
- ◆ A termodinâmica quântica está na fronteira entre a **mecânica estatística** e a **informação quântica**.
 - ◆ Ela busca entender o papel de efeitos genuinamente quânticos, como emaranhamento e não-comutatividade, em processos e ciclos termodinâmicos.
- ◆ Esta apresentação será baseada em
 - ◆ W. L. Ribeiro, G. T. Landi, F. Seminão, *Am. J. Phys.* **84**, 948 (2016)
 - ◆ Este é um trabalho pedagógico, voltado para estudantes do último ano da graduação.

Parte 1: termodinâmica

Trabalho

- ◆ Em um sistema mecânico *isolado*, o trabalho realizado corresponde à diferença de energia:

$$W = \Delta U$$

- ◆ Se realizamos trabalho sobre o sistema, aumentamos sua energia. E se o sistema realiza trabalho sobre nós, sua energia diminui.
- ◆ Quando um sistema está ligado a um banho térmico, isso deixa de ser verdade.
 - ◆ Ao realizar trabalho sobre um sistema, parte desse trabalho é convertido em *calor*.
- ◆ Nós podemos entender isso melhor, partindo da *primeira lei da termodinâmica*:

$$\Delta U = W + Q$$

- ◆ Se não há calor então $W = \Delta U$. Mas, se há calor, então

$$W = \Delta U - Q$$

- ◆ Ou seja, parte do trabalho útil teve de ser convertido em calor.
- ◆ A parte da energia que está disponível para ser convertida em trabalho, é chamada de **energia livre**:

$$W = \Delta F = \Delta U - Q$$

- ◆ A energia livre ΔF é a parte de ΔU que é "livre" para ser usada na realização de trabalho.
- ◆ Sabemos também que o calor trocado Q está relacionado com a entropia S por meio de

$$Q = T \Delta S$$

- ◆ Portanto, obtemos

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

- ◆ Isso permite definir a energia livre como

$$F = U - T S$$

- ◆ O cálculo que acamos de realizar, no entanto, não é geral: ele vale apenas para processos *quasi-estáticos*.
 - ◆ Ou seja, mudanças realizadas de forma extremamente lenta.
- ◆ Isso se deve ao fato de que as expressões que usamos só valem para processos infinitesimais.
 - ◆ Um processo quasi-estático pode ser pensado como sendo uma junção de processos quasi-estáticos.
- ◆ Veremos abaixo como generalizar essas idéias para um processo que não seja quasi-estático.

Descrição microscópica do trabalho

- ◆ Vejamos alguns exemplos de como realizar trabalho:
 - ◆ Podemos comprimir um gás com um pistão. Ao mudarmos seu volume V , realizamos trabalho.
 - ◆ Podemos aplicar um campo magnético ou elétrico em uma amostra.
 - ◆ Podemos exercer uma força sobre uma partícula.
 - ◆ &c.
- ◆ É interessante buscarmos uma maneira unificada de descrever a realização trabalho sobre um sistema.
- ◆ Todo sistema físico pode ser caracterizado por um Hamiltoniano H , seja ele clássico ou quântico, seja ele pequeno ou grande.
- ◆ Esse Hamiltoniano depende de certos parâmetros que um agente externo pode modificar.
 - ◆ Chamamos um parâmetro como esse de λ ou *parâmetro de trabalho*.
 - ◆ Escrevemos $H(\lambda)$
- ◆ **Exemplo:** um oscilador harmônico sujeito a uma força externa λ :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \lambda x$$

- ◆ Se um agente externo modifica λ , ele está realizando trabalho.
- ◆ Outro exemplo: o Hamiltoniano de um gás depende do volume V da caixa em que ele se encontra. Se modificamos V , realizamos trabalho.

A segunda lei da termodinâmica

- ◆ Vamos agora considerar um **protocolo de trabalho**.

- ◆ Isso significa que mudamos λ de acordo com uma receita pre-determinada.

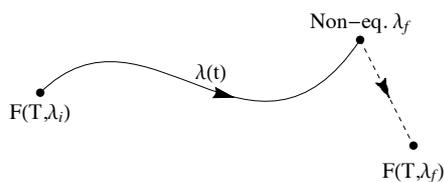
- ◆ Podemos, por exemplo, supor que o processo ocorre entre $t = 0$ e $t = \tau$, e que durante esse tempo λ varia de acordo com uma certa função $\lambda(t)$, tal que

$$\lambda(0) = \lambda_i \quad e \quad \lambda(\tau) = \lambda_f$$

- ◆ Supomos primeiro que o processo é quasi-estático. Então inicialmente a energia livre será $F(\lambda_i)$ e, no final do processo, será $F(\lambda_f)$. O trabalho realizado será, portanto, a diferença de energia livre:

$$W = \Delta F = F(\lambda_f) - F(\lambda_i)$$

- ◆ Suponha agora que realizamos o mesmo processo, mas o fazemos de maneira rápida. Nesse caso a energia livre no começo continua sendo $F(\lambda_i)$ mas a energia livre no final não será $F(\lambda_f)$. Pelo contrário, o sistema estará em algum estado complicado fora de equilíbrio, que vai depender de maneira sensível em como o processo foi realizado.
- ◆ Mas se, ao final do processo, deixarmos o sistema relaxar, ele eventualmente tenderá para o estado com energia $F(\lambda_f)$.



- ◆ Portanto, no total tivemos que realizar um trabalho W para levar o sistema de $F(\lambda_i)$ até $F(\lambda_f)$.
 - ◆ A diferença é que este trabalho não será dado por ΔF .
- ◆ De acordo com a **segunda lei da termodinâmica** devemos ter

$$W \geq \Delta F$$

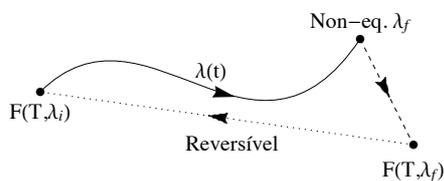
- ◆ Ou seja, se quisermos mudar a energia livre de um sistema em ΔF , o *menor trabalho necessário* será ΔF e ocorrerá quando o processo for quasi-estático. Qualquer outro processo demandará mais trabalho.
 - ◆ A grandeza $W - \Delta F$ representa, portanto, o trabalho extra que foi necessário para realizar o processo de maneira mais rápida.

Conexão com a formulação de Kelvin

- ◆ Lord Kelvin propôs a seguinte formulação da segunda lei:

“Um processo cujo único resultado é transformar em trabalho, calor extraído de uma fonte à mesma temperatura, é impossível”

- ◆ A parte relevante deste enunciado é a expressão “cujo único resultado”. Isso significa que é impossível realizar tal tarefa sem modificar mais nada. Por exemplo, nós podemos extrair trabalho de uma fonte de calor, deixando um gás expandir. Mas no final do processo o volume do gás será diferente e, portanto, a realização de trabalho não foi o *único* resultado.
- ◆ Vejamos agora como a desigualdade $W \geq \Delta F$ segue diretamente desse postulado.
- ◆ Para tal, considere um processo composto por 3 etapas, como na figura:



- ◆ 1a etapa: trabalho = W (não sabemos quanto vale).
- ◆ 2a etapa: trabalho = 0.
- ◆ 3a etapa: trabalho = $-\Delta F$ (pois assumimos que a volta é reversível)
- ◆ No final do processo voltamos exatamente para o ponto inicial e o trabalho total realizado foi:

$$W_{\text{total}} = W - \Delta F$$

- ◆ De acordo com a segunda lei, devemos ter $W_{\text{total}} \geq 0$ pois, caso contrário, teríamos um processo cujo *único* resultado foi extrair trabalho (trabalho negativo = extrair trabalho). Portanto

$$W - \Delta F \geq 0$$

- ◆ como queríamos demonstrar.

Parte 2: termodinâmica estocástica

Trabalho como uma variável aleatória

- ◆ Uma mudança de paradigma ocorreu na década de 90, quando ficou claro que, se quisermos estender o conceito de trabalho para sistemas microscópicos, este deve ser interpretado como uma *variável aleatória*.
- ◆ Isso pode ser muito bem ilustrado pelo seguinte belíssimo trabalho:

Vol 437 | 8 September 2005 | doi:10.1038/nature04061

nature

LETTERS

Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies

D. Collin^{1*}, F. Ritort^{2*}, C. Jarzynski³, S. B. Smith⁴, I. Tinoco Jr⁵ & C. Bustamante^{4,6}

- ◆ Consideramos o trabalho necessário para *dobrar* ou *desdobrar* uma molécula de RNA.
- ◆ Isso pode ser feito experimentalmente usando *pinças óticas* (*optical tweezers*).
- ◆ No entanto, as moléculas de RNA estão sujeitas à *flutuações térmicas* (movimento Browniano).
 - ◆ Portanto, cada vez que tentamos dobrar ou desdobrar a molécula, o trabalho realizado será diferente.
 - ◆ *Trabalho é, portanto, uma variável aleatória.*
- ◆ Isso significa que podemos definir uma *distribuição de trabalho* $P(W)$ que fornece a probabilidade de realizar um certo trabalho W em um dado protocolo.
- ◆ Com $P(W)$ em mãos, podemos calcular qualquer grandeza desejada.
 - ◆ Por exemplo, o trabalho médio será

$$\langle W \rangle = \int W P(W) dW$$

- ◆ A distribuição de trabalho pode ser medida experimentalmente:
 - ◆ Para tal, devemos realizar um experimento diversas vezes, sempre começando com a mesma condição inicial.

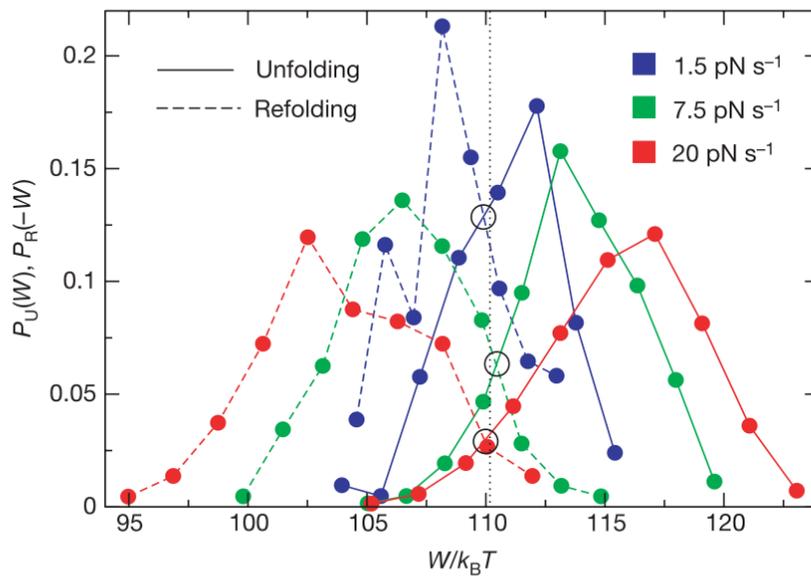


Figure 2 | Test of the CFT using an RNA hairpin. Work distributions for RNA unfolding (continuous lines) and refolding (dashed lines). We plot negative work, $P_R(-W)$, for refolding. Statistics: 130 pulls and three molecules ($r = 1.5 \text{ pN s}^{-1}$), 380 pulls and four molecules ($r = 7.5 \text{ pN s}^{-1}$), 700 pulls and three molecules ($r = 20.0 \text{ pN s}^{-1}$), for a total of ten separate experiments. Good reproducibility was obtained among molecules (see Supplementary Fig. S2). Work values were binned into about ten equally spaced intervals. Unfolding and refolding distributions at different speeds show a common crossing around $\Delta G = 110.3 k_B T$.

Igualdade de Jarzynski

- ◆ A contribuição mais importante dos últimos anos neste campo foi dada por Christopher Jarzynski, em 1997:

VOLUME 78, NUMBER 14

PHYSICAL REVIEW LETTERS

7 APRIL 1997

Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences

C. Jarzynski*

Institute for Nuclear Theory, University of Washington, Seattle, Washington 98195
(Received 7 June 1996)

- ◆ Neste trabalho ele demonstrou que para *qualquer processo*, feito *arbitrariamente fora do equilíbrio*, vale a seguinte igualdade:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$$

- ◆ Este resultado é surpreendente por se tratar de uma *igualdade* que vale para processos arbitrariamente fora do equilíbrio. Ele marca, portanto, uma mudança de paradigma na teoria.
 - ◆ Até o momento a termodinâmica fora do equilíbrio fornecia apenas *desigualdades* que representam *restrições* sobre certas transformações termodinâmicas.
- ◆ Podemos relacionar este resultado com a segunda lei.
 - ◆ Para tal, usamos a *desigualdade de Jensen*:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \geq e^{-\beta \langle W \rangle}$$

- ◆ Consequentemente, obtemos

$$\langle W \rangle \geq \Delta F$$

- ◆ Ou seja, recuperamos o resultado usual da termodinâmica, mas avaliado para o trabalho *médio* realizado.
- ◆ Quando um sistema é macroscópico, sabemos da *lei dos grandes números* que uma realização qualquer W do trabalho será muito próxima do trabalho médio $\langle W \rangle$.
 - ◆ Portanto, para sistemas macroscópicos a distinção entre trabalho como uma variável aleatória e trabalho médio se torna irrelevante.
- ◆ No entanto, para sistemas microscópicos, podemos observar realizações onde $W < \Delta F$, apesar de na média termos $\langle W \rangle \geq \Delta F$.
 - ◆ Essas realizações configuram *violações locais da segunda lei*.
 - ◆ Em sistemas macroscópicos essas violações se tornam extremamente raras e portanto, na prática, nunca são observadas.

Parte 3: termodinâmica quântica

Estatística do trabalho em sistemas quânticos

- ◆ Passaremos agora a estudar o trabalho realizado em um sistema quântico.
- ◆ Dividimos o processo em três etapas:
 1. Medimos a energia do sistema com o Hamiltoniano $H_i = H(t = 0)$.
 2. Evoluímos o sistema no tempo, mudando $\lambda(t)$ de acordo com o protocolo de trabalho.
 3. Medimos novamente a energia no tempo final, cujo Hamiltoniano será $H_f = H(t = \tau)$.

1: medida da energia no tempo inicial

- ◆ Definimos os autovalores e autovetores no tempo $t = 0$ como

$$H_i |n_i\rangle = E_n^i |n_i\rangle$$

- ◆ Realizamos então uma medida da energia do sistema.
 - ◆ Suponha que obtemos o valor E_n^i .
- ◆ Vamos assumir que o sistema está em equilíbrio térmico.
 - ◆ De acordo com a fórmula de Gibbs para o ensemble canônico, a probabilidade de encontrar o sistema com energia E_n^i será, portanto,

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n^i}}{\mathcal{Z}_i}, \quad \mathcal{Z}_i = e^{\beta F(\lambda_i)}$$

- ◆ Podemos escrever também

$$P_n = e^{\beta(F_i - E_n^i)}$$

- ◆ Após a medida, o estado do sistema colapsou para $|n_i\rangle$.

2: evolução temporal

- ◆ Por simplicidade, vamos supor que o protocolo é realizado rápido o suficiente para que possamos considerar a evolução do sistema como sendo *unitária*.
 - ◆ Ou seja, desprezaremos a interação com o banho durante a evolução.
- ◆ Isso significa que o sistema irá evoluir de acordo com a equação de Schrödinger.
 - ◆ Se o estado em $t = 0$ for $|\psi_0\rangle$, então o estado no tempo t será

$$|\psi_t\rangle = U(t) |\psi_0\rangle$$

- ◆ onde $U(t)$ é o operador de evolução temporal, que satisfaz,

$$i \partial_t U = H(t) U$$

- ◆ Como medimos inicialmente E_n^i , o estado inicial será $|\psi_0\rangle = |n_i\rangle$ e portanto, o estado no tempo t será

$$|\psi_t\rangle = U(t) |n_i\rangle$$

3: medida da energia no tempo final

- ◆ Definimos os autovalores e autovetores no tempo $t = \tau$ como

$$H_f |m_f\rangle = E_m^f |m_f\rangle$$

- ◆ A probabilidade de encontrar a energia E_m^f , dado que ele começou a evolução em $|n_i\rangle$ será, portanto,

$$\text{Prob}(E_m^f | E_n^i) = |\langle m_f | \psi_\tau \rangle|^2 = |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2$$

Juntando tudo...

- ◆ O que queremos é $P(E_m^f, E_n^i)$, a prob. de se obter as duas medidas de energia.
 - ◆ Da teoria da probabilidade sabemos que

$$P(A, B) = P(A | B) P(B)$$

- ◆ Portanto, teremos

$$\text{Prob}(E_n^i \rightarrow \text{protocolo} \rightarrow E_m^f) = |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2 P_n$$

- ◆ onde $P_n = e^{\beta(F_i - E_n^i)}$.

Trabalho realizado

- ◆ Como assumimos que não houve troca de calor durante o processo, o trabalho deverá ser apenas a variação de energia:

$$W = E_m^f - E_n^i$$

- ◆ Temos a prob. de observar E_n^i e E_m^f . Agora queremos converter isso para a Prob. de W.
 - ◆ O resultado é

$$P(W) = \sum_{n,m} |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2 e^{\beta(F_i - E_n^i)} \delta(W - (E_m^f - E_n^i))$$

- ◆ Essa é uma fórmula que é mais facilmente explicada em palavras:
 - ◆ Somamos sobre todos os eventos possíveis, e pegamos apenas aqueles cuja diferença de energia é W.

Igualdade de Jarzynski

- ◆ Estamos prontos para demonstrar a igualdade de Jarzynski.

$$\begin{aligned}\langle e^{-\beta W} \rangle &= \int dW P(W) e^{-\beta W} \\ &= \int dW \sum_{n,m} |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2 e^{\beta(F_i - E_n^i)} \delta(W - (E_m^f - E_n^i)) e^{-\beta W} \\ &= e^{\beta F_i} \sum_{n,m} |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2 e^{-\beta E_m^f}\end{aligned}$$

- ◆ Agora usamos a relação de completeza dos estados

$$\sum_n |n_i\rangle \langle n_i| = 1$$

- ◆ Com isso obtemos

$$\begin{aligned}\langle e^{-\beta W} \rangle &= e^{\beta F_i} \sum_{n,m} \langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle \langle n_i | U^\dagger(\tau) | m_f \rangle e^{-\beta E_m^f} \\ &= e^{\beta F_i} \sum_m \langle m_f | U(\tau) U^\dagger(\tau) | m_f \rangle e^{-\beta E_m^f} \\ &= e^{\beta F_i} \sum_m e^{-\beta E_m^f}\end{aligned}$$

- ◆ Mas, por definição,

$$\sum_m e^{-\beta E_m^f} = e^{\beta F(\lambda_f)}$$

- ◆ Assim, concluímos que

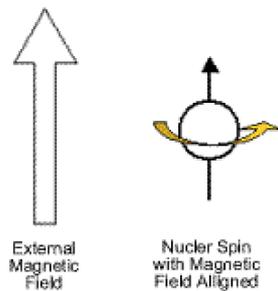
$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta(F_f - F_i)} = e^{-\beta \Delta F}$$

- ◆ que é a igualdade de Jarzynski.
- ◆ Como a igualdade de Jarzynski contém dentro de si a segunda lei:
 - ◆ **Parabens: você acabou de demonstrar a segunda lei da termodinâmica.**
- ◆ Note como o resultado é absolutamente geral e válido para sistemas arbitrariamente fora do equilíbrio.

Parte 4: aplicação à ressonância magnética

Ressonância magnética

- ◆ Vamos agora aplicar esta teoria para um spin na presença de um campo magnético



- ◆ Assumimos que o sistema está sujeito a um campo B_0 intenso na direção \hat{z} e um campo oscilante no plano xy

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1[\hat{x} \sin(\omega t) + \hat{y} \cos(\omega t)]$$

- ◆ O Hamiltoniano total será, portanto,

$$H(t) = -\frac{B_0}{2} \sigma_z - \frac{B_1}{2} (\sigma_x \sin(\omega t) + \sigma_y \cos(\omega t))$$

- ◆ Assumimos que $B_1 \ll B_0$.

- ◆ Portanto, os níveis de energia podem ser aproximados por

$$E_+ = -\frac{B_0}{2} \quad (\text{spin } \uparrow)$$

$$E_- = +\frac{B_0}{2} \quad (\text{spin } \downarrow)$$

- ◆ Lembremos que o trabalho será a diferença de energia.

- ◆ Consequentemente, W poderá tomar apenas três valores,

$$W = E_+ - E_- = -B_0 : \quad \text{transição } \downarrow \text{ para } \uparrow$$

$$W = E_- - E_+ = +B_0 : \quad \text{transição } \uparrow \text{ para } \downarrow$$

$$W = 0 : \quad \text{não houve transição}$$

Distribuição de trabalho

- ◆ Vamos agora aplicar a equação

$$P(W) = \sum_{n,m} |\langle m_f | U(\tau) | n_i \rangle|^2 P_n \delta(W - (E_m^f - E_n^i))$$

- ◆ Para isso precisamos de P_n e do operador de evolução temporal $U(\tau)$.
- ◆ Para P_n temos

$$P_{\pm} = \frac{1 \pm f}{2} \quad f = \tanh\left(\frac{\beta B_0}{2}\right)$$

- ◆ Já para $U(\tau)$, o cálculo é mais difícil.
 - ◆ Existem poucos sistemas com H dependente do tempo que podem ser resolvidos exatamente.
 - ◆ Felizmente, no caso da ressonância, é possível obter $U(t)$ exatamente.
 - ◆ Vou apenas mostrar o resultado:

$$U(t) = \begin{pmatrix} u(t) & v(t) \\ -v^*(t) & u^*(t) \end{pmatrix}$$

- ◆ onde

$$u(t) = e^{i\omega t/2} \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i \cos(\theta) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right]$$

$$v(t) = e^{i\omega t/2} \sin(\theta) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

$$\Omega = \sqrt{(B_0 - \omega)^2 + B_1^2}$$

$$\tan(\theta) = \frac{B_1}{B_0 - \omega}$$

- ◆ Note a existência de uma **ressonância magnética**, que ocorre quando $\omega = B_0$.
 - ◆ Ou seja, quando a frequência do campo girante se torna igual à frequência natural de precessão do spin.
- ◆ Agora podemos calcular a distribuição de trabalho, exatamente.

$$\text{Prob}(W = E_+ - E_- = -B_0) = |\langle + | U(\tau) | - \rangle|^2 P_- = |v(\tau)|^2 \frac{(1-f)}{2}$$

$$\text{Prob}(W = E_- - E_+ = +B_0) = |\langle - | U(\tau) | + \rangle|^2 P_+ = |v(\tau)|^2 \frac{(1+f)}{2}$$

- ◆ A probabilidade de $W = 0$ é obtida simplesmente pela normalização

$$\text{Prob}(W = 0) = 1 - \text{Prob}(W = -B_0) - \text{Prob}(W = +B_0) = |u(\tau)|^2$$

- ◆ Uma vez que temos a distribuição de trabalho, podemos calcular por exemplo o trabalho médio como

$$\langle W \rangle = (+B_0) \text{Prob}(W = +B_0) + (-B_0) \text{Prob}(W = -B_0)$$

$$= |v(\tau)|^2 B_0 \tanh\left(\frac{\beta B_0}{2}\right)$$

- ◆ O trabalho médio oscila no tempo e é máximo na ressonância.

Medida experimental da distribuição de trabalho

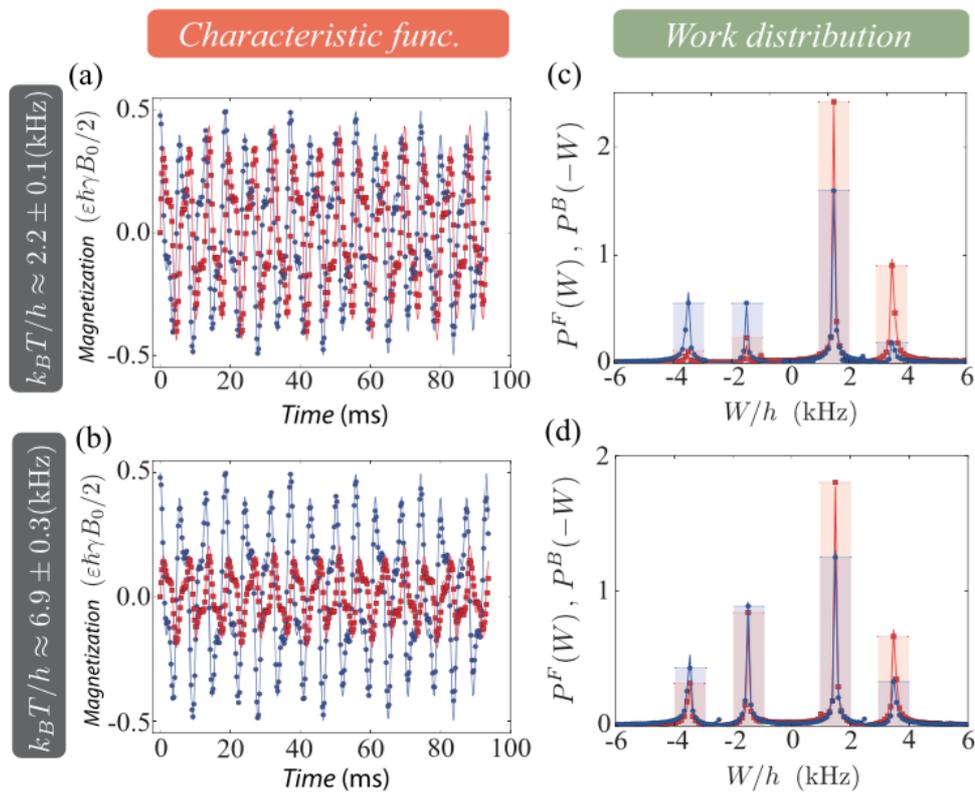
- ◆ É possível medir experimentalmente a distribuição de trabalho e verificar a igualdade de Jarzynski.
- ◆ Em sistemas clássicos, estes experimentos já foram realizados em diversas ocasiões.
- ◆ Em sistemas quânticos, a primeira medida veio apenas recentemente, para um sistema de dois spins.

PRL 113, 140601 (2014)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
3 OCTOBER 2014

Experimental Reconstruction of Work Distribution and Study of Fluctuation Relations in a Closed Quantum System

Tiago B. Batalhão,¹ Alexandre M. Souza,² Laura Mazzola,³ Ruben Auccaise,² Roberto S. Sarthour,²Ivan S. Oliveira,² John Goold,⁴ Gabriele De Chiara,³ Mauro Paternostro,^{3,5} and Roberto M. Serra¹¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, R. Santa Adélia 166, 09210-170 Santo André, São Paulo, Brazil²Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil³Centre for Theoretical Atomic, Molecular and Optical Physics, School of Mathematics and Physics, Queen's University, Belfast BT7 1NN, United Kingdom⁴The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, 34014 Trieste, Italy⁵Institut für Theoretische Physik, Albert-Einstein-Allee 11, Universität Ulm, D-89069 Ulm, Germany
(Received 1 March 2014; revised manuscript received 15 August 2014; published 3 October 2014)

Conclusões

- ◆ Podemos definir grandezas termodinâmicas, como trabalho, mesmo para sistemas compostos de uma única partícula.
- ◆ Mas para tal precisamos tratar o trabalho como uma variável aleatória.
 - ◆ Isso introduz uma interpretação física coerente para estas definições
- ◆ Além disso, verificamos que o trabalho satisfaz a *igualdade de Jarzynski*.
 - ◆ Ela é válida arbitrariamente fora do equilíbrio.
 - ◆ E possui dentro dela a segunda lei da termodinâmica.
- ◆ Uma pergunta que é feita com frequência, é:
 - ◆ “Para que que serve tudo isso?”
- ◆ Não estamos interessados (pelo menos ainda) em aplicações práticas.
- ◆ O nosso objetivo é um só: ***entender a natureza***. Neste caso:
 - ◆ Entender o papel de efeitos quânticos na operação de processos termodinâmicos.

- ◆ Para mais informações, acesse
 - ◆ W. L. Ribeiro, G. T. Landi, F. Seminão, *Am. J. Phys.* **84**, 948 (2016)

Obrigado pela atenção!

Funções auxiliares

```
( *Show[Import["", "Image", ImageSize->600]] *)

SetDirectory[NotebookDirectory[]];
<< "LinLib`";
(*<<"CustomTicks`";*)
load[filename_, size_] := Show[Import[filename], ImageSize -> Scaled[size]];
lab[img_, lbl_] :=
  Labeled[img, lbl, Top, LabelStyle -> {FontFamily -> "Times", 26, Blue}];

SetOptions[Plot, Frame -> True, Axes -> False,
  BaseStyle -> 20, ImageSize -> 400, PlotStyle -> {Black}];

SetOptions[InputNotebook[],
  DefaultNewCellStyle -> "Item",
  ShowCellLabel -> "False",
  CellGrouping -> Manual,
  FontFamily -> "Times",
  DefaultNewCellStyle -> {"Text", FontFamily -> "Times"},
  BaseStyle -> {FontFamily -> "Times"},
  MultiLetterItalics -> False,
  SingleLetterItalics -> Automatic
]
```