

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

Josiane Oliveira Rezende de Paula

LIMITE CLÁSSICO DA IGUALDADE DE JARZYNSKI

Ouro Branco, MG
Maio de 2016

Josiane Oliveira Rezende de Paula

LIMITE CLÁSSICO DA IGUALDADE DE JARZYNSKI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei, em associação ampla com as Universidades Federais de Alfenas e Lavras, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, na Área de Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Adélcio Carlos de Oliveira

Coorientador: Ricardo Carvalho Falcão

Ouro Branco, MG
Departamento de Física e Matemática
Campus Alto Paraopeba - UFSJ
Maio de 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P3241 Paula, Josiane Oliveira Rezende de .
Limite Clássico da Igualdade de Jarzynski /
Josiane Oliveira Rezende de Paula ; orientador
Adélcio Carlos de Oliveira; coorientador Ricardo
Carvalho Falcão. -- Ouro Branco, 2016.
73 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física) -- Universidade Federal de São João del-Rei,
2016.

1. Igualdade de Jarzynski. 2. Limite Clássico. 3.
Não-equilíbrio. I. Oliveira, Adélcio Carlos de ,
orient. II. Falcão, Ricardo Carvalho, co-orient.
III. Título.

Ouro Branco, 17 de maio de 2016.

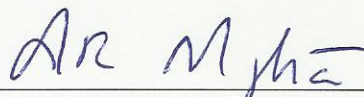
A Dissertação “**Limite Clássico da Igualdade de Jarzynski**”, elaborada por **Josiane de Oliveira Rezende** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Adélcio Carlos de Oliveira - (UFSJ)
Orientador



Prof. Dr. Arthur Rodrigo Bosco de Magalhães – (CEFET-MG)



Prof. Dr. Humberto Cesar Fernandes Lemos - (UFSJ)

Agradecimentos

A Deus, que me deu força e saúde para superar as dificuldades durante toda essa caminhada.

Aos meus pais, que amo muito, pelo carinho.

Ao Leandro, pelo amor, compreensão e por abrir mão dos nossos momentos, sempre me encorajando, me fazendo acreditar que eu conseguiria.

Ao meu professor e orientador Adélcio, pela amizade, pela paciência, pelos incentivos e por me ensinar a gostar de Física Quântica.

Aos professores Ricardo, meu coorientador, Maurício e José Geraldo, pelas discussões sobre Mecânica Estatística e pela contribuição no desenvolvimento da dissertação.

Aos professores do DeFiM pelos conhecimentos transmitidos e pelo suporte durante meus estudos.

Ao Gilson, meu querido amigo, pelo incentivo e pelas risadas.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho pode ser dividido em duas partes. Na primeira parte, investigamos as relações de equilíbrio clássicas e quânticas para o oscilador harmônico sujeito a uma perturbação linear e analisamos o Limite Clássico da Igualdade de Jarzynski para o sistema. Utilizamos métodos de Mecânica Estatística baseados no ensemble canônico e teoria de perturbação para obter o análogo quântico, além de técnicas de Sistemas Quânticos Abertos. Nós calculamos a função de partição, a energia livre de Helmholtz, o trabalho estocástico e mostramos a Igualdade de Jarzynski para o oscilador harmônico clássico. O mesmo cálculo foi obtido para o seu análogo quântico, considerando o valor esperado do trabalho em duas áreas: o trabalho como a variação da energia e o trabalho como um operador na representação de Heisenberg. Mostramos que as duas definições descrevem corretamente o resultado clássico no limite de altas temperaturas, caso contrário, estamos no regime quântico e a igualdade não é satisfeita. Na segunda parte, realizamos o mesmo estudo para o oscilador quártico quântico. A igualdade é verificada no limite clássico de $T \rightarrow \infty$ quando o parâmetro que mede a não-linearidade e/ou o tempo de contato com banho térmico é relativamente pequeno, revelando um caráter quântico do banho.

Abstract

This work can be divided in two parts. In the first part, we investigated the classical and quantum equilibrium relationships for the harmonic oscillator subjected to a linear perturbation and we analyze the Classical Limit of the Jarzynski Equality for the system. We used Statistical Mechanics methods based on the canonical ensemble and perturbation theory to obtain the quantum analog, also we use Quantum Open System Techniques. We calculated the partition function, the Helmholtz free energy, stochastic work and showed the classical Jarzynski Equality for the classical harmonic oscillator. The same calculation were obtained for its quantum analogue, considering the expected value of work in two areas: the work as the variation of energy and work as an operator in the Heisenberg representation. We show that the two definitions correctly describe the classical result in the high temperature limit, otherwise we are in the quantum regime and the equality is not satisfied. In the second part, we conducted the same study for the quantum quartic oscillator. The equality is veriflicated in the classical limit of $T \rightarrow \infty$ when the parameter that measures the non-linearity and/or the contact time with the thermal bath is relatively small, revealing a quantum character of the bath.

Sumário

1	Introdução	1
2	Limite Clássico da IJ para o Oscilador Harmônico	5
2.1	O oscilador harmônico	5
2.1.1	Estados coerentes do oscilador harmônico	9
2.2	Análise clássica da IJ para o oscilador harmônico	9
2.3	Análise quântica da IJ para o oscilador harmônico	16
2.3.1	Cálculo do trabalho	19
2.4	Considerações finais	42
3	Limite clássico da IJ para o oscilador quártico	43
3.1	Efeito Kerr	44
3.2	O oscilador quártico	45
3.2.1	Igualdade de Jarzynski para o oscilador quártico	48
3.3	Considerações finais	60
4	Conclusão	61
A	Distribuição de probabilidade para o trabalho	63

Capítulo 1

Introdução

A linha de fronteira entre uma teoria e outra é, em geral, um problema bastante complexo. Um desses exemplos é a transição da Mecânica Quântica (MQ) para a Mecânica Clássica (MC), que desde a sua fundação é objeto de debate na literatura [1-4]. Um problema análogo pode ser observado nos sistemas mesoscópicos, em que o número de partículas não é suficientemente grande para ser tratado pelas leis da Termodinâmica nem pequeno o suficiente para ser tratado pelas leis de Newton ou pela MQ. Juntamente com o advento da MQ surgiu a ideia de que houvesse um limite em que as duas teorias, MC e MQ, mostrassem resultados similares, o chamado Limite Clássico. Aparentemente, a solução para este problema pode ser encontrada facilmente através do Teorema de Ehrenfest. Há também uma linha de trabalho que associa o Limite Clássico ao limite matemático $\hbar/s \rightarrow 0$, em que a ação relevante no sistema físico sob consideração, s , é muito grande comparada à magnitude de \hbar . Além disso, nos últimos anos, pesquisas tem indicado que o controle da decoerência do estado quântico induzida pelo ambiente é a chave para entender o Limite Clássico [5].

Ballentine e colaboradores [6] provaram que o Teorema de Ehrenfest não é necessário nem suficiente para caracterizar o Limite Clássico. O teorema afirma que os valores médios da posição e do momento quânticos de uma partícula obedecem às equações de movimento

clássicas se a largura do pacote de onda for estreita comparada ao potencial externo que é aplicado. Uma das questões que o teorema não explica, por exemplo, é o fato de a não-comutatividade das variáveis canônicas x e p desaparecer nesse limite.

Com relação ao limite onde $\hbar/s \rightarrow 0$, podemos elucidar algumas questões problemáticas. Do ponto de vista experimental, como a constante de Planck é universal, não é possível fazer esse limite no laboratório. Segundo, a MQ foi construída com base na não-comutatividade das variáveis canônicas. Outro ponto importante diz respeito às condições e ordens de grandeza das variáveis envolvidas no fenômeno analisado para que esse limite matemático tenha de fato significado físico. À época do surgimento da MQ, a magnitude da constante de Planck foi usada como argumento para explicar as discrepâncias entre as previsões teóricas e experimentais de fenômenos que ocorrem na escala macroscópica.

Nenhum sistema físico está completamente isolado, mas interage com um ambiente que constantemente faz medidas sobre ele, destruindo os efeitos quânticos. Esse fenômeno é conhecido como Decoerência Quântica. Em um experimento muito famoso realizado em Paris [7] foi possível observar um estado de “gato” - superposição de dois estados coerentes - evoluir em uma mistura estatística no interior de cavidades ópticas. Juntamente a essa questão, há a discussão de que são necessárias várias escalas de tempo para a caracterização da transição clássico-quântico e de que, na verdade, os efeitos se dariam em menor amplitude sob a ação do ambiente, podendo o limite clássico ser definido em termos da precisão experimental [8].

Recentemente, foi provado matematicamente que o problema do “gap” espectral é indecidível [9]. O “gap” espectral é uma propriedade muito importante dos semicondutores que são os principais componentes dos circuitos elétricos. Representa a energia necessária para transferir um elétron do estado de mais baixa energia para o primeiro estado excitado. Quando essa energia é muito pequena, o “gap” se fecha e o material pode exibir propriedades novas, por exemplo, tornar-se um supercondutor. De forma simples, o que os autores provaram é que não é possível saber se um sistema quântico tem “gap” ou não.

Atualmente, o estudo dos sistemas mesoscópicos fora do equilíbrio é uma das áreas mais ativas da Física, que cresce devido à miniaturização dos dispositivos eletrônicos e à possibilidade de armazenamento de informação em altas densidades. Trata-se de fenômenos que ocorrem em uma escala intermediária entre o macroscópico e o microscópico. Várias abordagens para o tratamento desses sistemas foram desenvolvidas na última década [1-2,10-14], destacando-se os resultados de Jarzynski [15-18]. Existem outros teoremas similares ao de Jarzynski adotando perspectivas diferentes, sendo o mais importante deles o Teorema de Crooks. Essa nova área da termodinâmica de não-equilíbrio é conhecida como Teoremas de Flutuação de Trabalho e até agora nós não temos informação sobre a investigação do limite clássico aplicado a esses teoremas, que é o tema principal desse trabalho.

Na década de noventa, Jarzynski estabeleceu uma relação exata entre as flutuações de trabalho (W) fora do equilíbrio e a variação da energia livre de Helmholtz (F) do sistema de interesse preparado em dois estados de equilíbrio térmico à uma temperatura fixa T . Essa relação é chamada Igualdade de Jarzynski (IJ) e é dada por

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (1.1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e k_B é a constante de Boltzmann. O termo à esquerda indica uma média de várias realizações de um certo protocolo, que é o “caminho” para ir de um estado A até um estado B. Como os dois estados têm a mesma temperatura, diferem, em geral, por uma outra variável termodinâmica, de forma que há uma diferença na energia livre de Helmholtz do sistema. De acordo com a segunda lei da Termodinâmica, temos

$$W \geq \Delta F^1. \quad (1.2)$$

O trabalho realizado $W = \Delta F$ quando o sistema é levado de um estado inicial para um

¹No postulado da segunda lei da Termodinâmica, o trabalho W é realizado pelo sistema; na Igualdade de Jarzynski, o trabalho é realizado sobre ele.

estado final por meio de um processo reversível, em que nós realizamos o trabalho de forma infinitesimalmente lenta para garantir que os estados intermediários estejam em equilíbrio, o que chamamos de processo quase-estático. A novidade é que na IJ o caminho para ir de A até B pode ser um caminho qualquer, desde que a condição de fraco acoplamento do sistema com o reservatório seja satisfeita. Essa igualdade vem sendo amplamente estudada tanto teoricamente quanto experimentalmente, obtendo grande sucesso [19-21]. Esse sucesso advém do fato de a igualdade ser capaz de obter informações de não-equilíbrio a partir de informações de equilíbrio. Liphardt e colaboradores [22] realizaram testes da IJ esticando mecanicamente uma molécula de RNA e medindo a diferença da energia livre entre os dois estados antes e depois do alongamento. Garnier e Ciliberto [23] verificaram a validade dos Teoremas de Flutuação em um dipolo elétrico levado para outra configuração por meio de uma pequena corrente elétrica.

Posteriormente à descoberta de Jarzynski, foram propostos análogos quânticos para a igualdade [24,25]. Acredita-se que, nos próximos anos, dispositivos quânticos possam ser construídos utilizando-se este preceito, os quais funcionarão em seu estado de não equilíbrio. Teoricamente, tem-se mostrado que os sistemas quânticos denominados “catraca” são fortes candidatos a serem um novo tipo de dispositivo, funcionando bem em situações competitivas entre relaxação térmica e forças externas [26]. No âmbito experimental, a grande discussão relativa à igualdade quântica se refere à definição de trabalho dentro da MQ, uma vez que ele não é um observável [27]. Recentemente, An e colaboradores [28] realizaram testes da IJ quântica em armadilha de íons, em que foi possível calcular o trabalho e sua respectiva distribuição por meio de medidas projetivas.

No segundo capítulo dessa dissertação, estudaremos o Limite Clássico da Igualdade de Jarzynski para os osciladores harmônicos clássico e quântico sujeitos a uma perturbação linear. No terceiro capítulo, apresentaremos a mesma análise realizada para o oscilador quártico quântico.

Capítulo 2

Limite Clássico da IJ para o Oscilador Harmônico

2.1 O oscilador harmônico

Um dos sistemas mais simples e importantes estudados em Mecânica é idealizado por meio de uma partícula de massa m ligada a uma mola ideal de constante elástica k , uma boa aproximação para oscilações de pequenas amplitudes. Quando a massa é deslocada de sua posição de equilíbrio, $x_0 = 0$, a mola exerce sobre ela uma força restauradora, fazendo com que tente retornar a x_0 . A equação de movimento para o sistema é

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0, \quad (2.1)$$

de acordo com a lei de Hooke. A variável x é o deslocamento da partícula relativo ao ponto de equilíbrio. A solução da equação diferencial (2.1) é dada por

$$x(t) = x_m \cos(\omega t + \phi), \quad (2.2)$$

em que as variáveis ω , x_m e ϕ são a frequência, a amplitude e o deslocamento de fase da oscilação, respectivamente.

Através da equação de movimento (2.1), vemos que a partícula está sob a ação do potencial $V = \frac{kx^2}{2}$. O hamiltoniano para este sistema mecânico pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (2.3)$$

onde $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ é a frequência angular e p é o momento linear da partícula de massa m . Esse sistema executa um movimento harmônico com pequenas amplitudes e constitui o Oscilador Harmônico Simples (OHS). Ele é usado no estudo de vibrações de moléculas diatômicas como H_2 , HCl , CO e na análise das propriedades térmicas e acústicas de sólidos [29].

O oscilador harmônico quântico é análogo ao oscilador harmônico clássico. Dessa forma, o hamiltoniano para o sistema quântico é similar ao clássico dado pela equação (2.3), porém as quantidades x e p são, no caso quântico, representados pelos observáveis posição e momento linear, que satisfazem a relação de comutação

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar, \quad (2.4)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Como podemos ver, os observáveis x e p possuem dimensão. Definindo os operadores adimensionais

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \quad (2.5)$$

e

$$\hat{P} = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}, \quad (2.6)$$

o hamiltoniano (2.3) pode ser escrito como

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 \right). \quad (2.7)$$

Definindo os operadores bosônicos de criação (\hat{a}^\dagger) e de aniquilação (\hat{a}) em termos dos operadores \hat{X} e \hat{P} , temos

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{X} + i\hat{P} \right), \quad (2.8)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{X} - i\hat{P} \right), \quad (2.9)$$

que obedecem a relação

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (2.10)$$

Após alguma álgebra, podemos mostrar que

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.11)$$

O produto $\hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{N}$ é o operador número de excitações e atua nos autoestados do oscilador harmônico, $|n\rangle$, como se segue:

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle. \quad (2.12)$$

O espectro de \hat{N} inclui todos os números inteiros não-negativos, logo os autovalores de \hat{H} são da forma

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (2.13)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$

Os operadores bosônicos atuam sobre os autoestados do oscilador harmônico da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle, \\ \hat{a}^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \end{aligned}$$

Quando $n = 0$ temos a energia mínima correspondente ao estado fundamental do sistema. Nomeando o estado fundamental como $|0\rangle$, a seguinte relação é válida:

$$\hat{a} |0\rangle = 0. \quad (2.14)$$

Logo, o operador de aniquilação não pode criar níveis com energia menor que E_0 . O n -ésimo estado excitado pode ser construído a partir do estado fundamental aplicando-se o operador de criação n vezes:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle, \quad (2.15)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é a constante de normalização. Os autoestados do oscilador harmônico $|n\rangle$ são chamados estados de Fock.

2.1.1 Estados coerentes do oscilador harmônico

Na busca constante pela aproximação da Mecânica Clássica da Mecânica Quântica, Schroedinger procurou propor estados que possuíssem um análogo clássico. Os estados coerentes são estados cujas distribuições de probabilidade para a posição e o momento são distribuições gaussianas, possuindo, portanto, incerteza mínima e que seguem a trajetória de uma partícula clássica quando submetida a um potencial harmônico, e não mudam sua forma com o tempo [30]. Além dessas propriedades, exibem também a supercompletude, a não-ortogonalidade e estabilidade, ou seja, a evolução temporal de um estado coerente é um outro estado coerente:

$$e^{-i\hat{H}t}|\alpha\rangle = |\alpha e^{it}\rangle. \quad (2.16)$$

Na base de Fock, os estados coerentes são escritos como

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \quad (2.17)$$

onde n caracteriza o número de ocupação ou o número de excitações e $|0\rangle$ é o estado de vácuo. O estado coerente é autovetor do operador de aniquilação com autovalor dado por

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad (2.18)$$

onde α pode ser um número complexo, pois o operador \hat{a} não é hermitiano. Por isso, os estados coerentes são não-ortogonais.

2.2 Análise clássica da IJ para o oscilador harmônico

O modelo investigado consiste de N partículas não-interagentes de massa m unidas a duas placas planas e paralelas por um conjunto de $2N$ molas, ambas com constante elástica k e

comprimento no equilíbrio l_0 (Fig. 1) [31]. Os potenciais correspondentes são harmônicos.

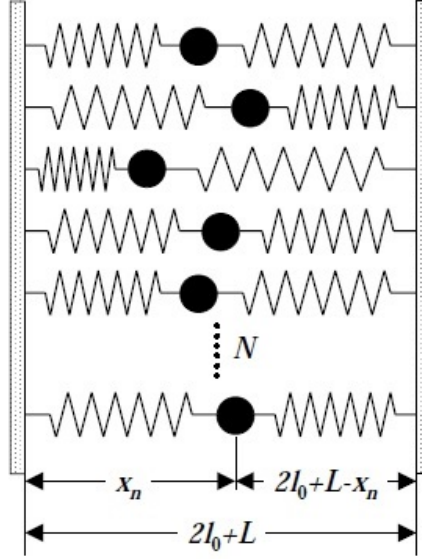


Figura 2.1: Representação esquemática do sistema estudado. O modelo é constituído de N partículas de massa m conectadas por molas com constante elástica k a duas placas planas e paralelas [31].

O hamiltoniano para o sistema mecânico apresentado na Fig. (2.1) pode ser escrito em termos das energias dos conjuntos de molas à esquerda e à direita da seguinte forma:

$$H(p_n, q_n) = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{p_n^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} [(x_n - l_0)^2 + (x_n - l_0 - L)^2] \right\}, \quad (2.19)$$

onde L é um parâmetro externo ao hamiltoniano e $2l_0 + L$ é a distância entre as placas. A IJ está relacionada a mudanças na energia livre quando o parâmetro L é variado. A posição x_n é medida em relação à placa da esquerda, sendo p_n o momento correspondente e ω a frequência de oscilação do sistema.

As equações de movimento para as partículas individuais fornecem:

$$\begin{aligned}\frac{dp_n}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial x_n}, \\ \frac{d^2x_n}{dt^2} &= -2\frac{k}{m}(x_n - l_0) + \frac{k}{m}L.\end{aligned}\quad (2.20)$$

A fim de estudar a IJ para o modelo, precisamos obter a expressão para a energia livre de Helmholtz, F . A partir dela, podemos obter todas as variáveis termodinâmicas do sistema investigado. Se o sistema está em contato com um reservatório térmico a uma determinada temperatura T , sabemos, do ensemble canônico, que a energia livre é dada por

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z. \quad (2.21)$$

A função de partição do sistema pode ser escrita como

$$Z = \frac{1}{h} N \int \exp[-\beta H(p_1, p_2, \dots, p_n, x_1, x_2, \dots, x_n)] dp_1 \dots dp_n dx_1 \dots dx_n. \quad (2.22)$$

A soma se fatoriza, pois não existem termos de interação, ou seja, $Z = Z_1^N$. A função de partição para uma partícula fica, então

$$Z_1 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right) dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\beta \frac{m\omega^2}{2} [(x_1 - l_0)^2 + (x_1 - l_0 - L)^2]\right\} dx_1. \quad (2.23)$$

Resolvendo as integrais gaussianas, encontramos

$$Z_1 = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta m \omega^2}} \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2 L^2}{4}\right).$$

E, portanto, a expressão para a energia livre fica

$$F(L, T) = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{k_B T}{\sqrt{2}\hbar\omega} \right) - \frac{m\omega^2 L^2}{4k_B T} \right]. \quad (2.24)$$

Olhando para um caso específico, a variação ΔF entre um estado final onde $L = L_1$ e um estado inicial com $L = L_0$, aparecendo no lado direito da IJ, torna-se, então (como há variação de L e não de T)

$$\Delta F = N \frac{m\omega^2}{4} (L_1^2 - L_0^2). \quad (2.25)$$

Para calcular o valor esperado no lado esquerdo da IJ, consideremos que em $t = 0$ a placa direita do sistema começa a se mover com uma velocidade constante v , de L_0 até L_1 , cuja dependência em relação ao parâmetro L é $L_1 = (L_0 + vt)\theta(t)$, onde $\theta(t)$ é uma função degrau e o tempo genérico t corresponde ao tempo final do deslocamento [31]. Voltando à equação de movimento (2.20), substituímos L_1 , e resolvendo a equação diferencial não-homogênea, achamos

$$x_n(t) = A_{n,0} \cos \left[\left(\sqrt{2}\omega t \right) + \theta_{n,0} \right] + l_0 + \frac{(L_0 + vt)}{2}, \quad (2.26)$$

em que $A_{n,0}$ e $\theta_{n,0}$ estão relacionados à posição e ao momento linear de cada partícula em $t = 0$. O trabalho necessário para mover a n -ésima partícula de sua posição em $t = 0$ para sua posição em um instante final $t_f = t$ é igual à diferença entre as energias em cada um dos momentos. Ou seja,

$$W_n = E_n(t) - E_n(0). \quad (2.27)$$

Em termos da posição da n -ésima partícula, nos intervalos anteriormente mencionados, essa diferença se torna

$$\begin{aligned}
W_n = & \frac{1}{2}m[x'_n(t)]^2 - \frac{1}{2}m[x'_n(0)]^2 + \frac{1}{2}k[x_n(t) - l_0]^2 - \frac{1}{2}k[x_n(0) - l_0]^2 + \\
& + \frac{1}{2}k[x_n(t) - l_0 - (L_0 + vt)]^2 - \frac{1}{2}k[x_n(0) - l_0 - (L_0 + vt)]^2. \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Substituindo a expressão para x_n na equação (2.28), após alguma álgebra, obtemos para o trabalho:

$$W_n = \phi(t) - \frac{p_0 v}{2} [1 - \cos(\sqrt{2}\omega t)] - \frac{m\omega v}{\sqrt{2}} \left(x_0 - l_0 - \frac{1}{2}L_0 \right) \text{sen}(\sqrt{2}\omega t), \quad (2.29)$$

onde as variáveis p_0 e x_0 são o momento linear e a posição da n -ésima partícula em $t = 0$ e $\phi(t)$ é um termo constante na média do ensemble dado por

$$\phi(t) = \frac{m\omega^2}{4} \left\{ L_1^2 - L_0^2 + \frac{v^2}{\omega^2} [1 - \cos(\sqrt{2}\omega t)] \right\}. \quad (2.30)$$

Como o trabalho total para mover a parede esquerda é obtido somando-se todas as contribuições dos trabalhos das partículas individuais, o trabalho total é $W = \sum_n W_n$. As posições e as velocidades iniciais das partículas em contato com um reservatório infinitamente grande a uma determinada temperatura são variáveis estocásticas, logo o trabalho também é, com a distribuição de probabilidade dada pelo ensemble canônico. Assim, escrevemos

$$P(W) = \left\langle \delta \left(W - \sum_n W_n \right) \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \exp(iqW) \langle \exp(-iqW_n) \rangle^N, \quad (2.31)$$

onde representamos a função delta como uma integral:

$$\delta(W) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iqW) dq. \quad (2.32)$$

²Para mais detalhes, veja Apêndice A.

$P(W)$ é semelhante à distribuição de probabilidade para o problema do caminho aleatório. Além disso, como o sistema estudado é ideal, as médias são as mesmas para qualquer partícula. A média entre colchetes pode ser expressa como

$$\langle \exp(-iqW_n) \rangle = \int \cdots \int dx_0 dp_0 \frac{\exp(-iqW_n) \exp(-\beta H)}{Z}, \quad (2.33)$$

uma vez que a densidade de probabilidade no espaço de fase clássico é

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} \exp -\beta [H(q, p)]. \quad (2.34)$$

Usando a equação para W_n (2.29) e o hamiltoniano do sistema, dado pela equação (2.19), substituídos na equação (2.33), temos

$$\begin{aligned} \langle \exp(-iqW_n) \rangle &= \frac{\beta\omega}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{\beta\omega^2 L_0^2}{4}} e^{-iq\phi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 \left\{ \exp \left[iq \left(x_0 - l_0 - \frac{1}{2}L_0 \right) \frac{m\omega v}{\sqrt{2}} \text{sen}(\sqrt{2}\omega t) \right] \right\} \times \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\beta m\omega^2}{2} (x_0 - l_0)^2 - \frac{\beta m\omega^2}{2} (x_0 - l_0 - L_0)^2 \right] \right\} \times \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} dp_0 \left\{ \exp \left(-\frac{\beta p_0^2}{2m} \right) \exp \left[iq \frac{v}{2} p_0 \left(1 - \cos(\sqrt{2}\omega t) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Após a resolução das integrais gaussianas, ficamos com

$$\begin{aligned} \langle \exp(-iqW_n) \rangle &= e^{\frac{\beta m\omega^2 L_0^2}{4}} e^{-iq\phi} \exp \left\{ \frac{-\beta m\omega^2 L_0^2}{4} + \frac{mq^2 v^2 [\text{sen}(\sqrt{2}\omega t)]^2}{8\beta} \right\} \times \\ &\exp \left\{ -\frac{mq^2 v^2}{8\beta} \left[1 - 2 \cos(\sqrt{2}\omega t) + \cos^2(\sqrt{2}\omega t) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Realizando alguma álgebra, obtemos:

$$\langle \exp(-iqW_n) \rangle = \exp \left[-iq\phi - \frac{q^2 m v^2}{4\beta} \left(1 - \cos(\sqrt{2}\omega t) \right) \right]. \quad (2.36)$$

Substituindo o valor encontrado para a média acima na equação (2.31), obtemos uma distribuição de probabilidade gaussiana para o trabalho realizado quando a placa da direita se move

$$P(W) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqW} \left\{ \exp \left[-iq\phi - \frac{q^2 m v^2}{4\beta} \left(1 - \cos(\sqrt{2}\omega t) \right) \right] \right\}^N. \quad (2.37)$$

Finalmente, completando o quadrado a partir do argumento da exponencial, e solucionando a integração indicada, a relação (2.37) se torna

$$P(W) = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\beta}{m\pi N(1 - \cos(\sqrt{2}\omega t))}} \exp \left[-\frac{\beta(W - N\phi)^2}{mNv^2(1 - \cos(\sqrt{2}\omega t))} \right].$$

Se o desvio padrão da média é

$$\sigma = \sqrt{N} \left[\frac{m v^2 (1 - \cos(\sqrt{2}\omega t))}{2\beta} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.38)$$

então $P(W)$ pode ser escrita como se segue

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(W - N\phi)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2.39)$$

Calculamos, então, a quantidade $\langle \exp(-\beta W) \rangle$ a fim de verificar a IJ. Temos

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta W) P(W) d\omega, \quad (2.40)$$

a qual fornece

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp \left[-\frac{\beta N m \omega^2}{4} (L_1^2 - L_0^2) \right]. \quad (2.41)$$

Mas, de (2.25), vemos que

$$\Delta F = \frac{N m \omega^2}{4} (L_1^2 - L_0^2),$$

logo,

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(-\beta \Delta F), \quad (2.42)$$

onde $L = L_0$ é o estado inicial e $L = L_1$ é o estado final. Portanto, a igualdade é verificada.

2.3 Análise quântica da IJ para o oscilador harmônico

Para a análise quântica, consideramos o sistema constituído por N osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e não-interagentes, oscilando com a mesma frequência ω , em contato com um reservatório térmico à temperatura T . Este é similar ao modelo para o sólido de Einstein [13], com autoenergias dadas por

$$E \{n_j\} = \sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (2.43)$$

n_j é um estado microscópico e \hbar a constante de Planck. O problema do sólido de Einstein constitui uma generalização do problema para dois osciladores unidimensionais independentes, oscilando com frequência ω . Nesse caso, o hamiltoniano é dado pela soma $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, onde $\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$. Os autoestados se multiplicam, $|\phi\rangle = |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle$, e as autoenergias também se somam. Portanto, as autoenergias são dadas por

$$E_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = (n_1 + n_2 + 1) \hbar\omega, \quad (2.44)$$

onde o par (n_1, n_2) designa um autoestado quântico.

A função de partição quântica no ensemble canônico é definida como

$$Z = \sum_{\{n_j\}} \exp(-\beta E \{n_j\}).$$

Logo, para o sistema apresentado na equação (2.43) temos

$$\begin{aligned} Z &= Z_1^N \\ &= \left[\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \exp\left(-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega\right) + \exp\left(-\frac{5}{2}\beta\hbar\omega\right) + \dots \right]^N \\ &= \left\{ \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \sum_{n=0}^{\infty} [\exp(-\beta\hbar\omega)]^n \right\}^N \\ &= \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right]^N, \end{aligned} \quad (2.45)$$

onde o termo $\sum_{n=0}^{\infty} [\exp(-\beta\hbar\omega)]^n$ é uma progressão geométrica infinita de razão $[\exp(-\beta\hbar\omega)]$. Tudo se passa como se estivéssemos considerando a função de partição de um único oscilador isolado.

No nosso caso, o hamiltoniano (2.19) pode ser tomado como

$$\hat{H}(p, q) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + l\hat{x}L, \quad (2.46)$$

tendo em vista que a dinâmica não se altera pela adição de uma constante e que $l = -\frac{1}{2}m\omega^2$.

Temos então um oscilador harmônico deslocado.

Seja $|\varphi'\rangle$ um autovetor de \hat{H} com autovalor E' :

$$\widehat{H}' |\varphi'\rangle = E' |\varphi'\rangle. \quad (2.47)$$

Substituindo o hamiltoniano da equação (2.46), encontramos a seguinte equação de autovalores

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + lxL \right) |\varphi'(x)\rangle = E' |\varphi'(x)\rangle, \quad (2.48)$$

onde omitimos o chapéu dos operadores. Completando o quadrado em relação a \widehat{x} no termo entre colchetes da equação (2.48), temos

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x + \frac{1}{m\omega^2} lL \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{l^2 L^2}{m\omega^2} \right] |\varphi'(x)\rangle &= E' |\varphi'(x)\rangle \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{du^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 u^2 \right] |\varphi'(u)\rangle &= E'' |\varphi'(u)\rangle, \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde $u = x + \frac{1}{m\omega^2} lL$ e com solução

$$E'' = E' + \frac{1}{2} \frac{l^2 L^2}{m\omega^2}. \quad (2.50)$$

A equação (2.49) é a mesma que nos permite obter os estados estacionários do oscilador harmônico na ausência de L . Portanto, nós já resolvemos essa equação, e sabemos que os valores aceitáveis de E' são

$$E'_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \frac{1}{2} \frac{l^2 L^2}{m\omega^2}, \quad (2.51)$$

onde $n = 0, 1, 2, \dots$

A função de partição para o sistema fica, então,

$$Z = \left\{ \exp \left(\frac{\beta l^2 L^2}{2m\omega^2} \right) \left[\frac{\exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)}{1 - \exp \left(-\beta \hbar \omega \right)} \right] \right\}^N. \quad (2.52)$$

Calculando a energia livre de Helmholtz

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (2.53)$$

achamos

$$F_0 = \frac{\omega^3 - l^2 L_0^2}{2\omega^2} + \frac{1}{\beta} \ln [1 - \exp(-\beta\omega)], \quad (2.54)$$

quando o sistema está no estado inicial $L=L_0$ e onde fizemos $m = \hbar = 1$.

O sistema é agora desacoplado do banho térmico e o parâmetro L é variado de L_0 , em $t = 0$, para L_1 , em $t_f = t$, onde

$$L_1 = L_0 + vt. \quad (2.55)$$

Logo, para esse instante, podemos escrever a energia livre como se segue:

$$F_1 = \frac{\omega^3 - l^2 L_1^2}{2\omega^2} + \frac{1}{\beta} \ln [1 - \exp(-\beta\omega)]. \quad (2.56)$$

Assim, a variação ΔF se torna

$$\Delta F = \frac{l^2}{2\omega^2} (L_0^2 - L_1^2). \quad (2.57)$$

Comparando o resultado encontrado acima com a equação (2.25), observamos que os resultados obtidos são diferentes, o que pode ser explicado pelo fato de os hamiltonianos dados pelas equações (2.19) e (2.46) serem distintos.

2.3.1 Cálculo do trabalho

Para simplificar a notação, tomamos $m = \hbar = 1$ e reescrevemos nosso hamiltoniano (2.46) como

$$\widehat{H}_0 = \frac{\widehat{p}^2}{2} + \frac{\omega^2}{2} \left(\widehat{x}^2 + \frac{2l\widehat{x}L}{\omega^2} \right). \quad (2.58)$$

Uma vez que não há acoplamento com o banho térmico durante o processo, o trabalho necessário para realizar a mudança $L_0 \mapsto L_1$ é igual à variação da energia ΔE do sistema. Basta, então, determinar a energia em dois instantes de interesse. Medindo \widehat{H} em $t = 0$, encontramos um autovalor $E_n^{(0)}$ de \widehat{H}_0 com probabilidade

$$P_n^{(0)} = \frac{\exp\left(-\beta E_n^{(0)}\right)}{Z}, \quad (2.59)$$

deixando o sistema no autoestado correspondente $|\psi_n^{(0)}\rangle$ de \widehat{H}_0 . Em um tempo t o sistema estará no estado $\widehat{U}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle$ e medindo \widehat{H} outra vez encontramos um autovalor $E_m^{(1)}$ de $\widehat{H}_1 = \widehat{H}(t)$ com probabilidade

$$W_{mn} = \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2, \quad (2.60)$$

onde o operador evolução temporal é assim definido

$$\widehat{U}(t) = T_{>} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \widehat{H}(t') \right]. \quad (2.61)$$

e $T_{>}$ denota o operador de ordenamento temporal da exponencial.

A fim de encontrar o valor esperado no lado direito da igualdade, calculamos a diferença na energia, $\Delta E = E_m^{(1)} - E_n^{(0)}$. A média de uma função $f(\Delta E)$ é

$$\langle f(\Delta E) \rangle = \sum_n P_n^{(0)} \sum_m W_{mn} f(E_m^{(1)} - E_n^{(0)}). \quad (2.62)$$

Para o nosso caso, fazemos:

$$\langle \exp(-\beta \Delta E) \rangle = \sum_n P_n^{(0)} \sum_m W_{mn} \exp(-\beta \Delta E). \quad (2.63)$$

Substituindo os valores, ficamos com

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta \Delta E) \rangle &= \sum_n \exp \beta \left\{ \frac{-l^2 L_0^2 + \omega^3}{2\omega^2} + \frac{1}{\beta} \ln [1 - \exp(-\beta \omega)] - \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega + \frac{1}{2} \frac{l^2 L_0^2}{\omega^2} \right\} \times \\ &\quad \sum_m \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \exp \left\{ -\beta \left[(m-n) \omega - \frac{l^2}{2\omega^2} (L_1^2 - L_0^2) \right] \right\} \\ &= [1 - \exp(-\beta \omega)] \exp \left[\frac{\beta l^2}{2\omega^2} (L_1^2 - L_0^2) \right] \sum_{n,m} \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \exp(-\beta m \omega). \end{aligned} \quad (2.64)$$

Denotando o termo $\sum_n \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2$ como P_G , e fazendo algumas manipulações, temos

$$P_G = \sum_n \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle \right| \left| \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{U}^\dagger(t) | \psi_m^{(1)} \rangle \right|. \quad (2.65)$$

Considerando que os estados $\left\{ \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \right\}$ formam um conjunto completo, podemos escrever

$$\sum_n \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \langle \psi_n^{(0)} | = 1. \quad (2.66)$$

Dessa forma, P_G se torna:

$$P_G = \left| \langle \psi_m^{(1)} | \widehat{U}(t) \widehat{U}^\dagger(t) | \psi_m^{(1)} \rangle \right|. \quad (2.67)$$

Com o operador $\widehat{U}(t)$ unitário e considerando que os estados $\left\{ \left| \psi_m^{(1)} \right\rangle \right\}$ formam uma base no espaço de Hilbert, P_G fica

$$P_G = \left| \langle \psi_m^{(1)} | \psi_m^{(1)} \rangle \right| = 1. \quad (2.68)$$

Assim, encontramos o valor esperado dado pela equação (2.64):

$$\langle \exp(-\beta \Delta E) \rangle = \exp \left[\frac{\beta l^2}{2\omega^2} (L_1^2 - L_0^2) \right]. \quad (2.69)$$

Comparando com (2.57), verificamos a IJ para o caso em que o trabalho é a variação da energia, o que era esperado [32].

Operador trabalho via Teoria de Perturbação

Uma vez que a energia de um sistema quântico está associada ao operador hamiltoniano na representação de Heisenberg [32], podemos representar o trabalho ΔE de outra forma, através do operador hermitiano

$$\Delta \hat{E} = \hat{U}^\dagger(t_f) \hat{H}(t_f) \hat{U}(t_f) - \hat{H}_0. \quad (2.70)$$

Por consequência, a média de uma função $f(\Delta E)$ será dada por

$$\langle f(\Delta E) \rangle = Tr \left(\hat{\rho}_0 f \left(\hat{U}^\dagger(t_f) \hat{H}(t_f) \hat{U}(t_f) - \hat{H}_0 \right) \right), \quad (2.71)$$

onde $\hat{\rho}_0$ é a matriz densidade correspondente a \hat{H}_0 e Tr é o traço. A equação (2.71) caracteriza a evolução temporal da energia do sistema entre os tempos $t = 0$ e $t = t_f$, definidos anteriormente.

A partir daqui foi feito um estudo do problema com o uso da teoria de perturbação dependente do tempo. Na representação de interação, a média (2.71) pode ser escrita como

$$\langle f(\Delta E) \rangle = Tr \left[\hat{\rho}_0 f \left(\hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{H}_0 \hat{U}_I(t, t_0) - \hat{H}_0 \right) \right], \quad (2.72)$$

com $\hat{U}_I(t, t_0)$ dado por

$$\widehat{U}_I(t, t_0) = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') + \dots + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt' \dots \int_{t_0}^{t'^{n-1}} dt^n \widehat{V}_I(t') \widehat{V}_I(t'') \dots \widehat{V}_I(t^n), \quad (2.73)$$

o qual relaciona-se com o operador $\widehat{U}(t, t_0)$ por

$$\widehat{U}_I(t, t_0) = \exp\left(\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right) \widehat{U}(t, t_0) \exp\left(-\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right). \quad (2.74)$$

A diferença básica entre as representações de Heisenberg e a de interação é que nesta última \widehat{H}_0 ao invés de \widehat{H} é utilizado na exponencial. Antes de encontrar $\widehat{U}_I(t, t_0)$, precisamos encontrar uma expressão para \widehat{V}_I . Podemos reescrever o nosso hamiltoniano da seguinte maneira:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}, \quad (2.75)$$

em que \widehat{V} é a perturbação a que o sistema está submetido. No nosso caso, da equação (2.58), vemos que

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + l\widehat{x}L, \quad (2.76)$$

onde

$$\widehat{H}_0 = \frac{\widehat{p}^2}{2} + \frac{\omega^2 \widehat{x}^2}{2}. \quad (2.77)$$

Definindo \widehat{V} na representação de interação, podemos escrever

$$\widehat{V}_I = \exp\left(\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right) \widehat{V} \exp\left(-\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right). \quad (2.78)$$

Utilizando a expansão de Baker-Campbell-Hausdorff [33], temos

$$\exp\left(\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right)\widehat{V}\exp\left(-\frac{i\widehat{H}_0 t}{\hbar}\right) = \widehat{V} + \frac{it}{\hbar}[\widehat{H}_0, \widehat{V}] + \dots + \left(\frac{i^n t^n}{n!\hbar^n}\right)[\widehat{H}_0, [\dots[\widehat{H}_0, \widehat{V}]]]. \quad (2.79)$$

Se os hamiltonianos para tempos diferentes comutam, ou seja, $[\widehat{H}(t), \widehat{H}(t')] = 0$, podemos separar as exponenciais, obtendo

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta\Delta E) \rangle &= Tr \left[\widehat{\rho}_0 \exp\left(-\beta\left(\widehat{U}_I^\dagger(t_f)\widehat{H}_0\widehat{U}_I(t_f) - \widehat{H}_0\right)\right) \right] \\ &= \exp(\beta F_0) Tr \left[\exp\left(-\beta\widehat{H}_0\right) \exp\left(-\beta\widehat{U}_I^\dagger(t_f)\widehat{H}_0\widehat{U}_I(t_f)\right) \exp\left(\beta\widehat{H}_0\right) \right] \\ &= \exp(\beta F_0) \exp\left(-\beta\widehat{H}(t_f)\right) \\ &= \exp(-\beta\Delta F) \end{aligned} \quad (2.80)$$

e a igualdade é verificada [32]. Porém, como em nosso problema os hamiltonianos para tempos diferentes não comutam, $\widehat{U}(t, t_0) \neq \exp\left[-i\int_0^t \widehat{H}(t') dt'\right]$. Calculando os comutadores e substituindo na eq. (2.79), achamos termos dependentes de \widehat{x} e \widehat{p} , e \widehat{V}_I pode ser expresso por

$$\begin{aligned} \widehat{V}_I &= lL \left[\widehat{x} - \frac{i}{\hbar} t \left(i\hbar\omega \frac{\widehat{p}}{\omega} \right) + \frac{i^2 t^2}{\hbar^2 2!} (\hbar^2 \omega^2 \widehat{x}) - \frac{i^3 t^3}{\hbar^3 3!} \left(i\hbar^3 \omega^3 \frac{\widehat{p}}{\omega} \right) \right] \\ &\quad + lL \left[\frac{i^4 t^4}{\hbar^4 4!} (\hbar^4 \omega^4 \widehat{x}) - \frac{i^5 t^5}{\hbar^5 5!} \left(i\hbar^5 \omega^5 \frac{\widehat{p}}{\omega} \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Separando os termos dependentes de \widehat{x} e \widehat{p} , ficamos com

$$\widehat{V}_I = lL\widehat{x} \left[1 + \frac{i^2 \omega^2 t^2}{2!} + \frac{i^4 \omega^4 t^4}{4!} + \dots \right] - ilL \frac{\widehat{p}}{\omega} \left[i\omega t + \frac{i^3 \omega^3 t^3}{3!} + \frac{i^5 \omega^5 t^5}{5!} + \dots \right]. \quad (2.82)$$

Escrevendo as séries como uma soma, temos

$$\widehat{V}_I = lL\widehat{x}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{(i\omega t)^{2n}}{2n!}\right] - ilL\frac{\widehat{p}}{\omega}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{(i\omega t)^{2n+1}}{(2n+1)!}\right],$$

que são as expansões do seno e cosseno hiperbólicos. Assim, obtemos

$$\begin{aligned}\widehat{V}_I &= lL\left[\widehat{x}\cosh(i\omega t) - i\frac{\widehat{p}}{\omega}\sinh(i\omega t)\right] \\ &= lL\left[\widehat{x}\cos(\omega t) + \frac{\widehat{p}}{\omega}\sin(\omega t)\right],\end{aligned}\tag{2.83}$$

uma vez que valem as seguintes relações para as funções hiperbólicas

$$\cosh(ix) = \cos x\tag{2.84}$$

e

$$\sinh(ix) = i\sin(x).\tag{2.85}$$

O operador de evolução temporal até 1ª ordem, dado pela eq. (2.73), inserindo-se o valor de \widehat{V}_I , pode ser escrito como

$$\begin{aligned}\widehat{U}_I(t,0)^{(1)} &= 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t lL\left[\widehat{x}\cos(\omega t') + \frac{\widehat{p}}{\omega}\sin(\omega t')\right] dt' \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar}\frac{vl}{\omega^2}\left[\widehat{x}(\cos\omega t + \omega t\sin\omega t - 1) + \frac{\widehat{p}}{\omega}(\sin\omega t - \omega t\cos\omega t)\right],\end{aligned}\tag{2.86}$$

com $t_0 = 0$ e $t_f = t$, e com $L = vt$.

Se considerarmos que $v \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$, de forma que $L = vt$ seja constante, $\widehat{U}_I^{(1)}(t, 0)$, ou seja, em primeira ordem, se torna

$$\widehat{U}_I^{(1)}(t, 0) = 1 - \frac{i vlt}{\hbar \omega} \left(\widehat{x} \text{sen}\omega t - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos\omega t \right). \quad (2.87)$$

Com esta informação em mãos, procedemos ao cálculo do operador trabalho na representação de interação:

$$\begin{aligned} \Delta \widehat{E}^{(1)} &= \widehat{U}_I^{\dagger(1)} \widehat{H}_0 \widehat{U}_I^{(1)} - \widehat{H}_0 \\ &= \left[1 + \frac{i vlt}{\hbar \omega} \left(\widehat{x} \text{sen}\omega t - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos\omega t \right) \right] \widehat{H}_0 \left[1 - \frac{i vlt}{\hbar \omega} \left(\widehat{x} \text{sen}\omega t - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos\omega t \right) \right] - \widehat{H}_0. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Substituindo o hamiltoniano, após alguma álgebra, encontramos

$$\Delta \widehat{E}^{(1)} = -\frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x}), \quad (2.89)$$

onde $f = \text{sen}\omega t$, $g = \cos\omega t$ e o índice (1) refere-se à primeira ordem em vt .

A fim de verificar a igualdade de Jarzynki, determinamos a quantidade $\langle e^{-\beta\Delta E} \rangle$. Substituindo o valor encontrado para o operador trabalho até primeira ordem na equação (2.80), com as devidas adequações, temos

$$\langle \exp(-\beta\Delta E^{(1)}) \rangle = Tr \left[\widehat{\rho}_0 \exp \left(\beta \frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x}) \right) \right]. \quad (2.90)$$

De acordo com a relação de Baker-Campbell-Hausdorff, se \widehat{A} e \widehat{B} são operadores que não comutam e que satisfazem as condições

$$\left[\widehat{A}, \left[\widehat{A}, \widehat{B} \right] \right] = \left[\widehat{B}, \left[\widehat{A}, \widehat{B} \right] \right] = 0, \quad (2.91)$$

então,

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \exp\left(-\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}]\right). \quad (2.92)$$

No caso específico da exponencial dada pela equação (2.90), fazemos

$$\exp\frac{\beta vlt}{\omega} (f\hat{p} + g\omega\hat{x}) = \exp\left(\frac{\beta vlt f\hat{p}}{\omega}\right) \exp(\beta vlt g\hat{x}) \exp\left(\frac{i\beta^2 v^2 l^2 t^2 fg}{2\omega}\right).$$

Substituindo a relação obtida acima na equação (2.90), encontramos

$$\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle = Tr [\hat{\rho}_0 \exp(M\hat{p}) \exp(K\hat{x}) \exp(\phi)], \quad (2.93)$$

onde fizemos

$$\begin{aligned} M &= \frac{\beta vlt f}{\omega}, \\ K &= \beta vlt g, \\ \phi &= \frac{i\beta^2 v^2 l^2 t^2 fg}{2\omega}. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Lembremos que adotamos $m = \hbar = 1$. Na representação da posição, podemos escrever o valor esperado dado por (2.93) como se segue:

$$\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle = \int \langle x | \hat{\rho}_0 \exp(M\hat{p}) \exp(K\hat{x}) \exp(\phi) | x \rangle dx. \quad (2.95)$$

Inserindo a unidade em \hat{x}' e em \hat{p} , temos

$$\begin{aligned}
\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle &= e^\phi \int \int \exp(Kx) \langle x | \widehat{\rho}_0 \exp(M\widehat{p}) | p \rangle \langle p | x \rangle dx dp \\
&= e^\phi \int \int \int \exp(Mp) \exp(Kx) \langle x | \widehat{\rho}_0 | x' \rangle \langle x' | p \rangle \langle p | x \rangle dx dp dx' \\
&= \frac{1}{2\pi} e^\phi e^{ip(x'-x)} \int \int \int \exp(Mp) \exp(Kx) \rho_0(x, x') dx dp dx'. \quad (2.96)
\end{aligned}$$

De acordo com Landau [34], a matriz densidade na representação da posição para um estado térmico é

$$\rho_0(x, x') = \sqrt{\frac{\omega}{\pi} \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} \exp\left\{-\frac{\omega}{4} \left[(x+x')^2 \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) + (x-x')^2 \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \right]\right\}. \quad (2.97)$$

Logo, podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\omega}{\pi} \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} \exp(\phi) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(Mp) dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(Kx) dx \times \\
&\quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\omega}{4} (x+x')^2 \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)\right] \exp[ip(x'-x)] dx' \times \\
&\quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{\omega}{4} (x-x')^2 \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)\right] dx'. \quad (2.98)
\end{aligned}$$

Fazendo uma mudança de variáveis, com $u = x + x'$ e $v = x - x'$, temos

$$x = \frac{u+v}{2}; x' = \frac{u-v}{2}; J = \frac{1}{2}, \quad (2.99)$$

em que J denota o Jacobiano da transformação. Assim, podemos reescrever a expressão (2.98) da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle &= \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\omega}{\pi} \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} e^\phi \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(Mp) dp \times \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp\left(\frac{Kv}{2}\right) \exp\left[\frac{\omega}{4} v^2 \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)\right] \exp(-ipv) \right\} dv \times \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp\left[-\frac{\omega}{4} u^2 \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)\right] \exp\left(\frac{Ku}{2}\right) \right\} du. \quad (2.100)
\end{aligned}$$

Novamente, temos várias integrais gaussianas que foram resolvidas, obtendo, assim,

$$\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle = \exp\left[\frac{K^2}{4\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} + \frac{M^2\omega}{4 \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)}\right]. \quad (2.101)$$

Substituindo agora os valores de M e K chegamos ao resultado

$$\langle \exp(-\beta \Delta E^{(1)}) \rangle = \exp\left[\frac{\beta^2 v^2 l^2 t^2}{4\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)}\right]. \quad (2.102)$$

Logo, para essa definição de trabalho, utilizando-se a teoria de perturbação, vemos que a igualdade é violada em primeira ordem quando comparamos o resultado obtido acima com a equação (2.57).

Correção quântica - O operador de evolução temporal até segunda ordem, considerando-se que $v \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$, de forma que $L = vt$ seja constante, é

$$\widehat{U}_I^{(2)}(t, 0) = 1 - \frac{ivlt}{\omega} \left[\widehat{x} \sin(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right] - \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2} \left\{ \left[\widehat{x} \sin(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right]^2 - \frac{t}{3} i \right\}. \quad (2.103)$$

Logo, o operador trabalho até segunda ordem será

$$\Delta \widehat{E}^{(2)} = \widehat{U}_I^\dagger \widehat{H}_0 \widehat{U}_I - \widehat{H}_0 \quad (2.104)$$

$$= \left\{ 1 + \frac{ivlt}{\omega} \left[\widehat{x} \text{sen}(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right] - \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2} \left[\widehat{x} \text{sen}(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right]^2 \right\} \widehat{H}_0 \times$$

$$\left\{ 1 - \frac{ivlt}{\omega} \left[\widehat{x} \text{sen}(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right] - \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2} \left[\widehat{x} \text{sen}(\omega t) - \frac{\widehat{p}}{\omega} \cos(\omega t) \right]^2 \right\} +$$

$$-\widehat{H}_0. \quad (2.105)$$

Substituindo-se o hamiltoniano \widehat{H}_0 e fazendo-se $f = \text{sen}(\omega t)$ e $g = \cos(\omega t)$, após alguma álgebra temos

$$\Delta \widehat{E}^{(2)} = -\frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x}) - \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2} \left(-f^2 \widehat{x} \widehat{p}^2 \widehat{x} - g^2 \widehat{p} \widehat{x}^2 \widehat{p} + \frac{fg}{\omega} \widehat{x} \widehat{p}^3 + fg\omega \widehat{x}^3 \widehat{p} + \frac{1}{2} \widehat{x}^2 \widehat{p}^2 \right) +$$

$$-\frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2} \left(\frac{1}{2} \widehat{p}^2 \widehat{x}^2 - \frac{fg}{\omega} \widehat{p} \widehat{x} \widehat{p}^2 - \frac{fgi}{\omega} \widehat{p}^2 - fg\omega i \widehat{x}^2 - fg\omega \widehat{x}^2 \widehat{p} \widehat{x} \right). \quad (2.106)$$

Ordenando os produtos dos operadores \widehat{x} e \widehat{p} , mantendo-se o operador p à direita e utilizando as relações de comutação

$$[\widehat{x}, \widehat{p}] = i,$$

$$[\widehat{p}^2, \widehat{x}] = -2i\widehat{p},$$

$$[\widehat{p}, \widehat{x}^2] = -2i\widehat{x},$$

$$[\widehat{x}^2, \widehat{p}^2] = 2 + 4i\widehat{x}\widehat{p},$$

$$(2.107)$$

encontramos, após algumas manipulações,

$$\Delta \widehat{E}^{(2)} = -\frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x}) + \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2}. \quad (2.108)$$

Para determinar o valor esperado $\langle \exp(-\beta \Delta E^{(2)}) \rangle$, da relação de Baker-Campbell-Hausdorff, fazemos

$$\exp(-\beta \Delta E^{(2)}) = \exp\left[\beta \frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x})\right] \exp\left(-\beta \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2}\right) \exp\left\{\frac{1}{2}\left[\beta \frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x}), -\beta \frac{v^2 l^2 t^2}{2\omega^2}\right]\right\}. \quad (2.109)$$

Dessa forma, o valor esperado no lado esquerdo da IJ pode ser espesso como

$$\exp(-\beta \Delta E^{(2)}) = \exp\left(-\frac{\beta v^2 l^2 t^2}{2\omega^2}\right) Tr\left[\widehat{\rho}_0 \exp\left(\beta \frac{vlt}{\omega} (f\widehat{p} + g\omega\widehat{x})\right)\right]. \quad (2.110)$$

Nós já calculamos esse traço para a primeira ordem. Juntando esse ao resultado anterior, achamos, para a ordem 2,

$$\langle \exp(-\beta \Delta E^{(2)}) \rangle = \exp\left[\frac{\beta^2 v^2 l^2 t^2}{4\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} - \frac{\beta v^2 l^2 t^2}{2\omega^2}\right]. \quad (2.111)$$

Novamente, comparando-se o resultado obtido acima com a equação (2.57), vemos que a igualdade é violada em segunda ordem.

Operador Trabalho via Álgebra do oscilador harmônico

O hamiltoniano (2.46) pode ser escrito também em termos dos operadores de criação e de aniquilação, da seguinte forma:

$$\widehat{H}(t) = \hbar\omega \left(\widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \frac{1}{2}\right) + \sqrt{\hbar}\alpha(t) (\widehat{a}^\dagger + \widehat{a}), \quad (2.112)$$

onde o termo $\alpha(t)$ é dado por

$$\alpha(t) = \sqrt{\frac{1}{2\omega}} lvt, \quad (2.113)$$

e o tempo genérico t denota o tempo final do processo, no qual a distensão $L = vt$.

Com o intuito de encontrar o valor do operador de evolução temporal $\widehat{U}(t)$, lembramo-nos que a evolução temporal de um sistema fechado deve obedecer à equação diferencial

$$\frac{d}{dt} \widehat{U}(t) = -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t) \widehat{U}(t). \quad (2.114)$$

Olhando para o hamiltoniano (2.112), vemos que uma solução para o operador \widehat{U} pode ser da forma

$$\widehat{U}(t) = e^{\zeta(t)\widehat{a}^\dagger} e^{-i\Omega(t)\widehat{a}^\dagger\widehat{a}} e^{\xi(t)\widehat{a}} e^{\Gamma(t)}. \quad (2.115)$$

$\zeta(t)$, $\Omega(t)$, $\xi(t)$ e $\Gamma(t)$ são funções a serem determinadas. Substituindo o valor de $\widehat{U}(t)$ na equação (2.114), e derivando, temos

$$\frac{d}{dt} \widehat{U}(t) = \left(\dot{\zeta} \widehat{a}^\dagger + \dot{\Gamma} \right) \widehat{U}(t) - i\dot{\Omega} e^{\zeta(t)\widehat{a}^\dagger} \widehat{a}^\dagger \widehat{a} e^{-i\Omega(t)\widehat{a}^\dagger\widehat{a}} e^{\xi(t)\widehat{a}} e^{\Gamma(t)} + \dot{\xi} e^{\zeta(t)\widehat{a}^\dagger} e^{-i\Omega(t)\widehat{a}^\dagger\widehat{a}} \widehat{a} e^{\xi(t)\widehat{a}} e^{\Gamma(t)}. \quad (2.116)$$

Podemos, então, tentar escrever a relação (2.116) na forma

$$\frac{d}{dt} \widehat{U}(t) = \widehat{C}(t) \widehat{U}(t), \quad (2.117)$$

e posteriormente comparar o resultado com a equação (2.114). Atentando-nos para as relações de comutação, podemos fazer

$$e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}^\dagger\hat{a} = e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}^\dagger\hat{a}e^{-x\hat{a}^\dagger}e^{x\hat{a}^\dagger} = \hat{a}^\dagger e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}e^{-x\hat{a}^\dagger}e^{x\hat{a}^\dagger}. \quad (2.118)$$

Em uma notação simplificada, e usando a expansão em série de potências para o operador exponencial, temos

$$e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}e^{-x\hat{a}^\dagger} = \sum_n \frac{x^n}{n!} [\hat{a}^\dagger, \cdot]^n \hat{a} = \hat{a} - x, \quad (2.119)$$

que correspondem ao primeiro e segundo termos da expansão de Baker-Campbell-Hausdorff, pois

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{a}] = -1, \quad (2.120)$$

ou seja, os demais termos são nulos. Logo, a equação (2.118) se torna

$$e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{a}^\dagger (\hat{a} - x) e^{x\hat{a}^\dagger} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} - x\hat{a}^\dagger) e^{x\hat{a}^\dagger}. \quad (2.121)$$

A partir deste ponto, omitimos a dependência das variáveis em t para simplificar a notação. Dessa maneira, podemos reescrever nosso operador de evolução apresentado em (2.116) como se segue:

$$\frac{d}{dt}U = \left(\dot{\zeta}a^\dagger + \dot{\Gamma} \right) U - i\dot{\Omega} (a^\dagger a - \zeta a^\dagger) U + \dot{\xi} e^{\zeta a^\dagger} e^{-i\Omega a^\dagger a} a e^{\xi a} e^\Gamma. \quad (2.122)$$

Ordenando, agora, o último termo na expressão para U , podemos repetir os passos anteriores.

Temos:

$$e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}\hat{a} = e^{x\hat{a}^\dagger}\hat{a}\hat{a}e^{-x\hat{a}^\dagger}e^{x\hat{a}^\dagger}. \quad (2.123)$$

Mas, da expansão de Baker-Campbell-Hausdorff,

$$e^{x\hat{a}^\dagger\hat{a}}\hat{a}e^{-x\hat{a}^\dagger\hat{a}} = \sum_n \frac{x^n}{n!} [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \cdot]^n \hat{a} = \sum_n \frac{(-x)^n}{n!} \hat{a} = e^{-x}\hat{a}. \quad (2.124)$$

Logo, a equação (2.123) fica

$$e^{x\hat{a}^\dagger\hat{a}}\hat{a} = e^{-x}\hat{a}e^{x\hat{a}^\dagger\hat{a}}. \quad (2.125)$$

Então, o operador \hat{U} se torna

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{U} &= (\dot{\zeta}\hat{a}^\dagger + \dot{\Gamma})\hat{U} - i\dot{\Omega}(\hat{a}^\dagger\hat{a} - \zeta\hat{a}^\dagger)\hat{U} + \dot{\xi}e^{i\Omega}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}\hat{a}e^{-i\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a}}e^{\xi\hat{a}}e^\Gamma \\ &= (\dot{\zeta} + i\dot{\Omega}\zeta)\hat{a}^\dagger\hat{U} + \dot{\Gamma}\hat{U} - i\dot{\Omega}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{U} + \dot{\xi}e^{i\Omega}(\hat{a} - \zeta)\hat{U} \\ &= \left[(\dot{\zeta} + i\dot{\Omega}\zeta)\hat{a}^\dagger - i\dot{\Omega}\hat{a}^\dagger\hat{a} + \dot{\xi}e^{i\Omega}\hat{a} + \dot{\Gamma} - \dot{\xi}\zeta e^{i\Omega} \right] \hat{U} \end{aligned} \quad (2.126)$$

Comparando o resultado encontrado com a equação para a evolução temporal do sistema (2.114), estabelecemos as seguintes conexões:

$$-i\dot{\Omega} = -i\omega \implies \Omega(t) = \omega t, \quad (2.127)$$

tomando $\Omega(0) = 0$. Além disso, vemos também que

$$\dot{\zeta} + i\omega\zeta = -\frac{i}{\sqrt{\hbar}}\alpha, \quad (2.128)$$

$$\dot{\xi}e^{i\omega t} = -\frac{i}{\sqrt{\hbar}}\alpha \quad (2.129)$$

e

$$\dot{\Gamma} - \dot{\xi}\zeta e^{i\omega t} = 0. \quad (2.130)$$

Sendo ζ um número complexo, pode ser representado como $\zeta = ze^{-i\omega t}$. Assim, derivando ζ , obtemos

$$\begin{aligned}\dot{\zeta} &= \dot{z}e^{-i\omega t} - i\omega ze^{-i\omega t} \\ &= \dot{z}e^{-i\omega t} - i\omega\zeta.\end{aligned}\tag{2.131}$$

E, a partir da condição colocada na equação (2.128), encontramos

$$\dot{z} = -\frac{i}{\sqrt{\hbar}}\alpha e^{i\omega t}.\tag{2.132}$$

Isolando α e substituindo na equação (2.129), obtemos

$$\begin{aligned}i\dot{\xi} &= (iz)^*, \\ \dot{\xi} &= -\dot{z}^*, \\ \xi &= -z^*,\end{aligned}\tag{2.133}$$

uma vez que α é um número real. Logo, podemos reescrever ζ em termos de ξ :

$$\zeta = -\xi^* e^{-i\omega t}.\tag{2.134}$$

Esta última, juntamente à relação (2.129) mais a condição inicial $\xi(0) = 0$, formam um PVI com solução

$$\xi = -i \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \alpha e^{-i\omega t'} dt'.\tag{2.135}$$

Substituindo o valor de α dado pela equação (2.113) e resolvendo a integral, encontramos

$$\xi = \frac{lv}{\sqrt{2\hbar\omega^3}} \left[te^{-i\omega t} - \frac{i}{\omega} (e^{-i\omega t} - 1) \right]. \quad (2.136)$$

Logo, ζ se torna

$$\zeta = -\frac{lv}{\sqrt{2\hbar\omega^3}} \left[t + \frac{i}{\omega} (1 - e^{-i\omega t}) \right]. \quad (2.137)$$

Uma vez que obtemos a expressão para o operador de evolução, finalmente podemos calcular o operador trabalho, dado pela equação (2.70). Uma possibilidade é calcular o operador na base dos estados coerentes do oscilador harmônico. Temos, então:

$$\Delta\tilde{E}(\beta) = \left\langle \beta \left| \hat{U}^\dagger(t) \hat{H}(t) \hat{U}(t) - \hat{H}_0 \right| \beta \right\rangle. \quad (2.138)$$

Novamente, omitimos a dependência das variáveis em t . Substituindo \hat{H} e \hat{U} , ficamos com

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{E}(\beta) &= \left\langle \beta \left| e^{\xi^* \hat{a}^\dagger} e^{i\omega t \hat{a}^\dagger \hat{a}} e^{\xi^* \hat{a}} \left[\hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\hbar}\alpha (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \right] e^{\Gamma^*} e^{\zeta \hat{a}^\dagger} e^{-i\omega t \hat{a}^\dagger \hat{a}} e^{\xi \hat{a}} e^\Gamma \right| \beta \right\rangle + \\ &\quad - \left\langle \beta \left| \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \right| \beta \right\rangle \\ &= e^{\Gamma^*} e^\Gamma e^{\xi^* \beta^*} e^{\xi \beta} \left\langle \beta \left| e^{i\omega t \hat{a}^\dagger \hat{a}} e^{\xi^* \hat{a}} \left[\hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\hbar}\alpha (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \right] e^{\zeta \hat{a}^\dagger} e^{-i\omega t \hat{a}^\dagger \hat{a}} \right| \beta \right\rangle + \\ &\quad - \hbar\omega \left(\beta^* \beta + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Tendo em vista as propriedades dos estados coerentes, podemos escrever

$$\begin{aligned}
e^{i\theta\hat{a}^\dagger\hat{a}}|\beta\rangle &= e^{i\theta\hat{a}^\dagger\hat{a}}e^{-\frac{|\beta|^2}{2}}\sum_n\frac{\beta^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle \\
&= e^{-\frac{|\beta|^2}{2}}\sum_n\frac{(\beta e^{i\theta})^n}{\sqrt{n!}} \\
&= |\beta e^{i\theta}\rangle.
\end{aligned}$$

Logo, o operador trabalho se torna

$$\begin{aligned}
\Delta\tilde{E}(\beta) &= e^{\Gamma^*}e^\Gamma e^{\xi^*\beta^*}e^{\xi\beta}\left\langle\beta e^{-i\omega t}\left|e^{\zeta^*\hat{a}}\left[\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2}\right)+\sqrt{\hbar}\alpha\left(\hat{a}^\dagger+\hat{a}\right)\right]e^{\zeta\hat{a}^\dagger}\right|\beta e^{-i\omega t}\right\rangle+ \\
&\quad -\hbar\omega\left(\beta^*\beta+\frac{1}{2}\right). \tag{2.139}
\end{aligned}$$

Uma vez que valem as relações

$$e^{\zeta^*\hat{a}\hat{a}^\dagger}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}=e^{|\zeta|^2}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}\left(\hat{a}^\dagger+\zeta^*\right)e^{\zeta^*\hat{a}},$$

$$e^{\zeta^*\hat{a}\hat{a}}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}=e^{|\zeta|^2}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}\left(\hat{a}+\zeta\right)e^{\zeta^*\hat{a}},$$

$$e^{\zeta^*\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}}e^{\zeta\hat{a}^\dagger}=e^{\zeta\hat{a}^\dagger}\left(\hat{a}^\dagger+\zeta^*\right)\left(\hat{a}+\zeta\right)e^{\zeta^*\hat{a}}e^{|\zeta|^2},$$

obtemos para $\Delta\tilde{E}(\beta)$:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{E}(\beta) &= e^{\Gamma^* + \Gamma + \xi^* \beta^* + \xi \beta} \left\langle \beta e^{-i\omega t} \left| e^{\zeta \hat{a}^\dagger} \hbar \omega \left[(\hat{a}^\dagger + \zeta^*) (\hat{a} + \zeta) + \frac{1}{2} \right] e^{\zeta^* \hat{a}} e^{|\zeta|^2} \right| \beta e^{-i\omega t} \right\rangle + \\
&+ \sqrt{\hbar} \alpha e^{\Gamma^* + \Gamma + \xi^* \beta^* + \xi \beta} \left\langle \beta e^{-i\omega t} \left| e^{\zeta \hat{a}^\dagger} [(\hat{a}^\dagger + \zeta^*) + (\hat{a} + \zeta)] e^{\zeta^* \hat{a}} e^{|\zeta|^2} \right| \beta e^{-i\omega t} \right\rangle + \\
&- \hbar \omega \left(\beta^* \beta + \frac{1}{2} \right) \tag{2.140}
\end{aligned}$$

E, após a aplicação dos operadores, a equação (2.140) se torna

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{E}(\beta) &= \hbar \omega e^{(\Gamma^* + \Gamma + \xi^* \beta^* + \xi \beta + |\zeta|^2)} e^{\zeta \beta^* e^{i\omega t}} e^{\zeta^* \beta e^{-i\omega t}} \left[(\beta^* e^{i\omega t} + \zeta^*) (\beta e^{-i\omega t} + \zeta) + \frac{1}{2} \right] + \\
&+ \sqrt{\hbar} \alpha e^{(\Gamma^* + \Gamma + \xi^* \beta^* + \xi \beta + |\zeta|^2)} e^{\zeta \beta^* e^{i\omega t}} [(\beta^* e^{i\omega t} + \zeta^*) + (\beta e^{-i\omega t} + \zeta)] e^{\zeta^* \beta e^{-i\omega t}} \\
&- \hbar \omega \left(\beta^* \beta + \frac{1}{2} \right). \tag{2.141}
\end{aligned}$$

Como vimos anteriormente, $\xi^* + \zeta e^{i\omega t} = 0$. Daí:

$$\xi^* \beta^* + \zeta \beta^* e^{i\omega t} = 0.$$

Analogamente, $\xi + \zeta^* e^{-i\omega t} = 0$. Logo,

$$\xi \beta + \zeta^* \beta e^{-i\omega t} = 0.$$

Além disso, juntando as duas condições destacadas anteriormente, concluímos que $\Gamma^* + \Gamma + |\zeta|^2 = 0$. Assim, encontramos

$$\Delta \tilde{E}(\beta) = \hbar \omega (\zeta \beta^* e^{i\omega t} + \zeta^* \beta e^{-i\omega t} + |\zeta|^2) + \sqrt{\hbar} \alpha (\beta^* e^{i\omega t} + \zeta^* + \beta e^{-i\omega t} + \zeta). \tag{2.142}$$

Em termos apenas de t , obtemos

$$\Delta\tilde{E} = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger\zeta e^{i\omega t} + \hat{a}\zeta^* e^{-i\omega t} + |\zeta|^2) + \sqrt{\hbar}\alpha (\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a} e^{-i\omega t} + \zeta^* + \zeta). \quad (2.143)$$

Substituindo o valor de ζ , após algumas manipulações, encontramos para o operador trabalho:

$$\Delta\tilde{E} = \frac{lv}{\omega}\hat{x}\sin(\omega t) - \frac{lv}{\omega^2}\hat{p}\cos(\omega t) - \frac{lv}{\omega^2}\hat{p} + \frac{l^2v^2}{\omega^4}[1 - \cos(\omega t)] - \frac{l^2v^2t^2}{2\omega^2}. \quad (2.144)$$

A fim de encontrar o valor esperado no lado esquerdo da IJ, calculamos a quantidade $\langle \exp(-\beta\Delta\tilde{E}) \rangle$. Temos:

$$\langle \exp(-\beta\Delta\tilde{E}) \rangle = e^{-\frac{\beta l^2 v^2}{\omega^4}[1 - \cos(\omega t)] + \frac{\beta l^2 v^2 t^2}{2\omega^2}} Tr \left\{ \hat{\rho}_0 \exp \left[-\frac{\beta lv}{\omega}\hat{x}\sin(\omega t) + \frac{\beta lv}{\omega^2}\hat{p}[1 + \cos(\omega t)] \right] \right\}. \quad (2.145)$$

Fazendo um cálculo similar ao que foi feito para o caso perturbativo, o valor obtido para a equação (2.145) é

$$\langle \exp(-\beta\Delta\tilde{E}) \rangle = \exp \left\{ \frac{\beta^2 l^2 v^2 [1 - \cos(\omega t)]}{2\omega^3 \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right)} + \frac{\beta l^2 v^2 t^2}{2\omega^2} - \frac{\beta l^2 v^2}{\omega^4} [1 - \cos(\omega t)] \right\}. \quad (2.146)$$

Para efetuar comparações entre as quantidades nos lados direito e esquerdo da IJ, definimos uma quantidade adicional ΔJ , dada por

$$\Delta J = 1 - \frac{\langle e^{-\beta W} \rangle}{e^{-\beta \Delta F}}. \quad (2.147)$$

De acordo com a segunda lei da Termodinâmica $W \geq \Delta F$, logo $\exp(-\beta W) \leq (-\beta \Delta F)$. Assim, o conjunto de valores fornecidos pela equação (2.147) é $0 \leq \Delta J \leq 1$. Quanto mais a igualdade se aproximar de zero, mais próximos estamos da IJ. Quanto mais ΔJ se aproximar de 1, menor será essa concordância. Substituindo os valores para as quantidades encontradas através da álgebra do oscilador harmônico, podemos escrever

$$\Delta J = 1 - \exp \left\{ N \frac{\beta l^2 v^2}{\omega^3} \left[\frac{\beta \omega}{2 \tanh \left(\frac{\beta \omega}{2} \right)} - 1 \right] \left(\frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega} \right) \right\}. \quad (2.148)$$

A figura (2.2) mostra a dependência da quantidade $\Delta J(\beta, \omega)$ em função da frequência ω para diferentes valores de β . A dependência temporal da quantidade ΔJ é irrelevante após um intervalo de tempo suficiente, pois nesse caso a média temporal da função cosseno é zero (metade do tempo essa função é positiva e na outra metade negativa). De forma geral, ΔJ aumenta à medida que a frequência de oscilação do sistema aumenta, o que era esperado, uma vez que o quociente entre os dois lados da igualdade diminui. Analisando mais cuidadosamente, percebemos que no limite em que $\omega \rightarrow \infty$ temos que $\hbar \omega \rightarrow \infty$, ou seja, os níveis de energia estão mais espaçados, conseqüentemente, estamos no regime quântico e, por isso, o desvio ΔJ é maior.

A figura (2.3) mostra como ΔJ se comporta para diferentes temperaturas. De maneira geral, ΔJ diminui com o aumento da temperatura, como era esperado [32].

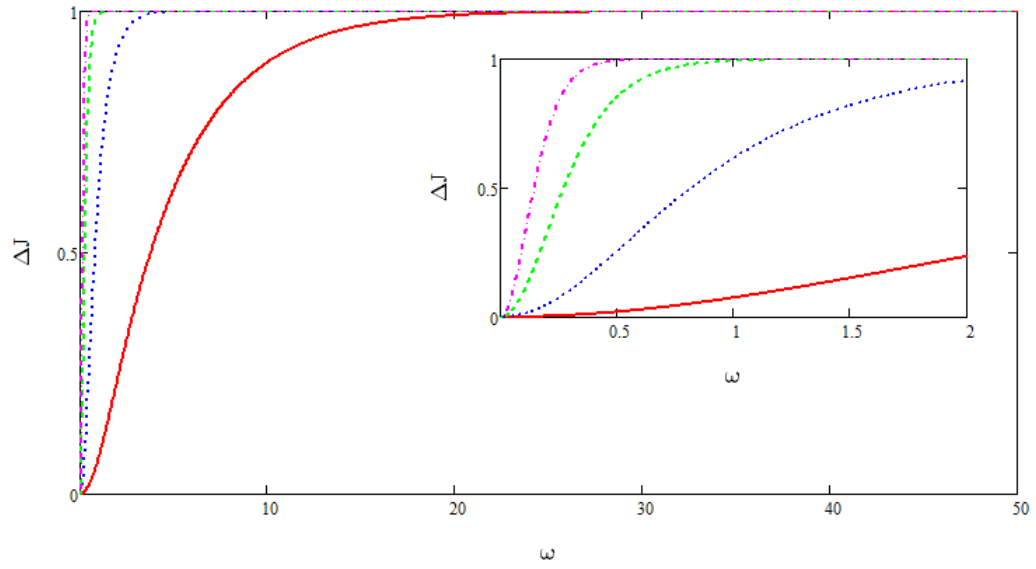


Figura 2.2: Valores de $\Delta J(\beta, \omega)$ em função da frequência de oscilação para $N = 1$ e $v = 1$. Linha cheia em vermelho: $\beta = 2$; linha pontilhada em azul: $\beta = 5$; linha tracejada em verde: $\beta = 10$; linha tracejada em roxo: $\beta = 15$. O gráfico inserido mostra as mesmas quantidades para pequenos valores de ω .

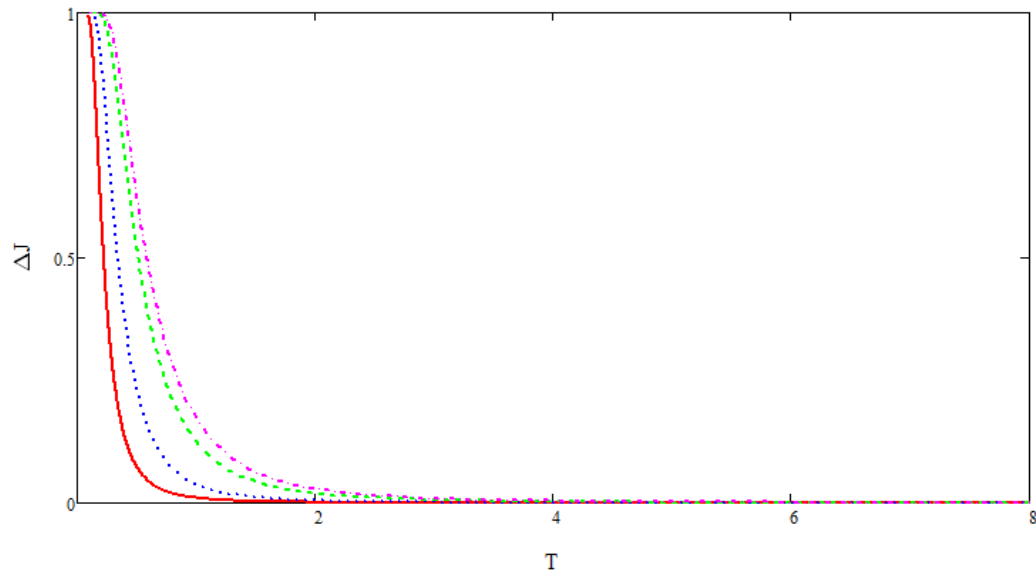


Figura 2.3: Valores de $\Delta J(\beta, \omega)$ em função da temperatura para $N = 1$ e $v = 1$. Linha cheia em vermelho: $\omega = 1$; linha pontilhada em azul: $\omega = 2$; linha tracejada em verde: $\omega = 4$; linha tracejada em roxo: $\omega = 5$.

2.4 Considerações finais

A validade da igualdade de Jarzynski para sistemas clássicos, dentro da termodinâmica de não-equilíbrio, é algo consolidado, verificado experimentalmente, daí o grande interesse em sua aplicação tanto a sistemas clássicos quanto quânticos.

Em nosso estudo, concluímos que as duas definições para o trabalho e suas médias correspondentes descrevem corretamente o resultado clássico para $\beta \ll 1$, ou seja, no limite de altas temperaturas. Caso contrário, estamos no regime quântico, e a igualdade não é satisfeita.

A definição do trabalho, dentro da mecânica quântica, tem sido objeto de debate. O operador hamiltoniano é bem definido, mas o trabalho não é um observável quântico tradicional, e não há na literatura um consenso sobre qual a melhor definição de trabalho.

Capítulo 3

Limite clássico da IJ para o oscilador quártico

Em sua grande maioria, os experimentos em Física consideram os osciladores quânticos aproximadamente harmônicos, com os termos anarmônicos sendo considerados tão pequenos a ponto de serem desprezíveis. O oscilador quártico constitui um modelo mais realístico no estudo da interação de campos eletromagnéticos com meios contínuos, produzindo efeitos interessantes, amplamente utilizado por muitos autores em pesquisas em caos, biologia e óptica [35-37] e que possui várias aplicações experimentais, principalmente em ótica quântica e matéria condensada. Cotta e Matinaga [38] investigaram os efeitos da Biestabilidade Óptica (OB) - um sistema é dito biestável opticamente quando é possível observar dois valores diferentes de uma dada propriedade óptica do sistema para um único campo incidente - em microcavidades semicondutoras a fim de caracterizar a formação de um estado condensado, observando, pela primeira vez, o cruzamento das curvas de OB e as auto-oscilações (oscilações espontâneas da cavidade). Kirchmair et al. [39] analisaram a interação entre dois fótons em uma cavidade, sendo possível observar, para um estado coerente, fenômenos estritamente quânticos como os ressurgimentos, além dos chamados “estados de gato”. O tratamento

teórico dessa resposta não linear nas cavidades é feito modelando-se o efeito Kerr através do oscilador quártico, nas duas referências citadas. Anteriormente, Greiner e colaboradores [40] também constataram fenômenos similares indiretamente na evolução de um condensado de Bose-Einstein.

Dessa forma, estudar a IJ para o oscilador quártico pode ser muito interessante, apesar de, do ponto de vista matemático, ser menos trabalhoso em relação ao modelo harmônico. Existem duas diferenças principais a serem destacadas entre o modelo para o oscilador com perturbação linear e o quártico. Primeiramente, o fato de no segundo sistema os hamiltonianos para tempos diferentes comutarem e, nesse caso, sabemos que a IJ funciona [32]. Segundo, o sistema estará acoplado com o ambiente durante todo o processo. Nesta seção, estudaremos, então, as implicações deste acréscimo em nossa análise.

3.1 Efeito Kerr

A óptica não-linear cresceu muito nos últimos anos devido à sua aplicabilidade no desenvolvimento de dispositivos ópticos com tempos de resposta curtos como chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos. Ela descreve o comportamento da luz em meios não-lineares, ou seja, meios onde a polarização não responde de forma linear ao campo. Os efeitos não-lineares só puderam ser observados na década de 60 com a utilização de lasers, pois necessitam de campos de alta intensidade para se manifestarem. Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico, a polarização elétrica induzida até terceira ordem pode ser definida como

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots, \quad (3.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, χ é a susceptibilidade elétrica do meio e E é o campo elétrico.

A polarização linear é responsável por fenômenos como a refração e a absorção da luz. A polarização não-linear de segunda ordem é responsável pela geração do segundo harmônico, geração de soma e diferença de frequências. Já a polarização de terceira ordem é responsável pela geração do terceiro harmônico, o espalhamento Raman e o efeito Kerr, este último sendo objeto de estudo em nossa pesquisa.

Em 1875, John Kerr demonstrou o efeito Kerr, no qual uma luz intensa se propagando através de um meio cria uma birrefringência. Um material cujo índice de refração depende da intensidade do campo de luz é chamado um meio Kerr. Essa correção ao índice de refração local é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico na onda eletromagnética:

$$n(|E|^2) = n_0 + \Delta n(|E|^2). \quad (3.2)$$

Vários dispositivos ópticos controláveis eletricamente podem ser construídos utilizando-se estes materiais, por exemplo, uma lente com distância focal variável. Esse fenômeno possui aplicações experimentais em mecânica quântica [41].

O efeito Kerr para um modo de luz quantizado com frequência ω_c pode ser descrito pelo hamiltoniano normalmente ordenado

$$\hat{H}_{Kerr} = \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar \frac{K}{2} \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}, \quad (3.3)$$

com K sendo o deslocamento de frequência Kerr por fóton ao atravessar o meio. Esse efeito ocorre com frequência em fibras óticas [42-43].

3.2 O oscilador quártico

Uma boa aproximação para um campo de luz em um meio Kerr é o oscilador quártico (OQ) [41]. O hamiltoniano clássico para esse modelo é

$$H_{cl} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + \lambda' \frac{m}{k} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \right)^2, \quad (3.4)$$

com ω sendo a frequência natural do oscilador, x a posição da partícula, p o momento correspondente e λ' o parâmetro que mede a não-linearidade.

O hamiltoniano quântico para uma partícula sob este potencial pode ser obtido relacionando-se as variáveis canônicas antigas, em (3.4), com os operadores \hat{a}^\dagger e \hat{a} , associados à álgebra do oscilador harmônico:

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right) \quad (3.5)$$

e

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right). \quad (3.6)$$

Após algumas manipulações obtemos

$$\hat{H}_q = \left(\hbar\omega + \frac{1}{2} \right) \hat{a}^\dagger \hat{a} + \lambda \hbar^2 (\hat{a}^\dagger)^2 (\hat{a})^2. \quad (3.7)$$

Para caracterizar a evolução temporal do sistema, vamos escrever o autoestado associado $\alpha(t)$ do hamiltoniano \hat{H}_q na base de autoestados do oscilador harmônico (estados de Fock). Tomando como condição inicial os estados coerentes, e considerando que $[\hat{H}_q(t), \hat{H}_q(t')] = 0$, podemos escrever

$$|\alpha(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_q t/\hbar} |\alpha(0)\rangle. \quad (3.8)$$

A fim de estudar a dinâmica do sistema, calculamos o valor esperado do operador de aniquilação em um tempo t . Na representação de Heisenberg:

$$\langle \hat{a}(t) \rangle = \langle \alpha(0) | \hat{a}(t) | \alpha(0) \rangle. \quad (3.9)$$

Das equações de movimento para $\hat{a}(t)$ e $\hat{a}^\dagger(t)$

$$\frac{d}{dt} \hat{a}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}, \hat{H}_q] = \frac{1}{i\hbar} (\hbar\omega + 2\lambda\hbar^2 \hat{a}^\dagger \hat{a}) \hat{a} \quad (3.10)$$

e

$$\frac{d}{dt} \hat{a}^\dagger(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}^\dagger, \hat{H}_q] = -\frac{1}{i\hbar} (\hbar\omega + 2\lambda\hbar^2 \hat{a} \hat{a}^\dagger) \hat{a}^\dagger, \quad (3.11)$$

observamos que $\frac{d}{dt} [\hat{a}^\dagger(t)\hat{a}(t)] = 0$, logo o produto é uma constante de movimento. Assim, a solução para a equação diferencial, aplicando-se a condição inicial dada pela equação (3.9), é [1]

$$\langle \hat{a}(t) \rangle = \alpha(0) e^{-|\alpha(0)|^2(1-\exp(-2it\lambda\hbar))} e^{-i\omega t}. \quad (3.12)$$

A dinâmica do OQ pode ser estudada utilizando-se função de Wigner, que associa a função densidade de probabilidade quântica com uma função densidade apropriada no espaço de fase clássico [44]. A função de Wigner para quatro tempos característicos, considerando-se um estado inicial coerente, é apresentada na figura (3.1). Em $t = 0$, temos um estado coerente $|\alpha_0\rangle \langle \alpha_0|$, e dentre os instantes seguintes, destacamos o tempo $t = \frac{\pi}{2\lambda}$, onde o estado inicial evolui para um estado de "gato". Em $t = \frac{\pi}{\lambda}$ há também um *antirevival*, sendo estes fenômenos puramente quânticos. Os tempos em que ocorrem esses efeitos serão importantes para a análise da IJ para o modelo quártico.

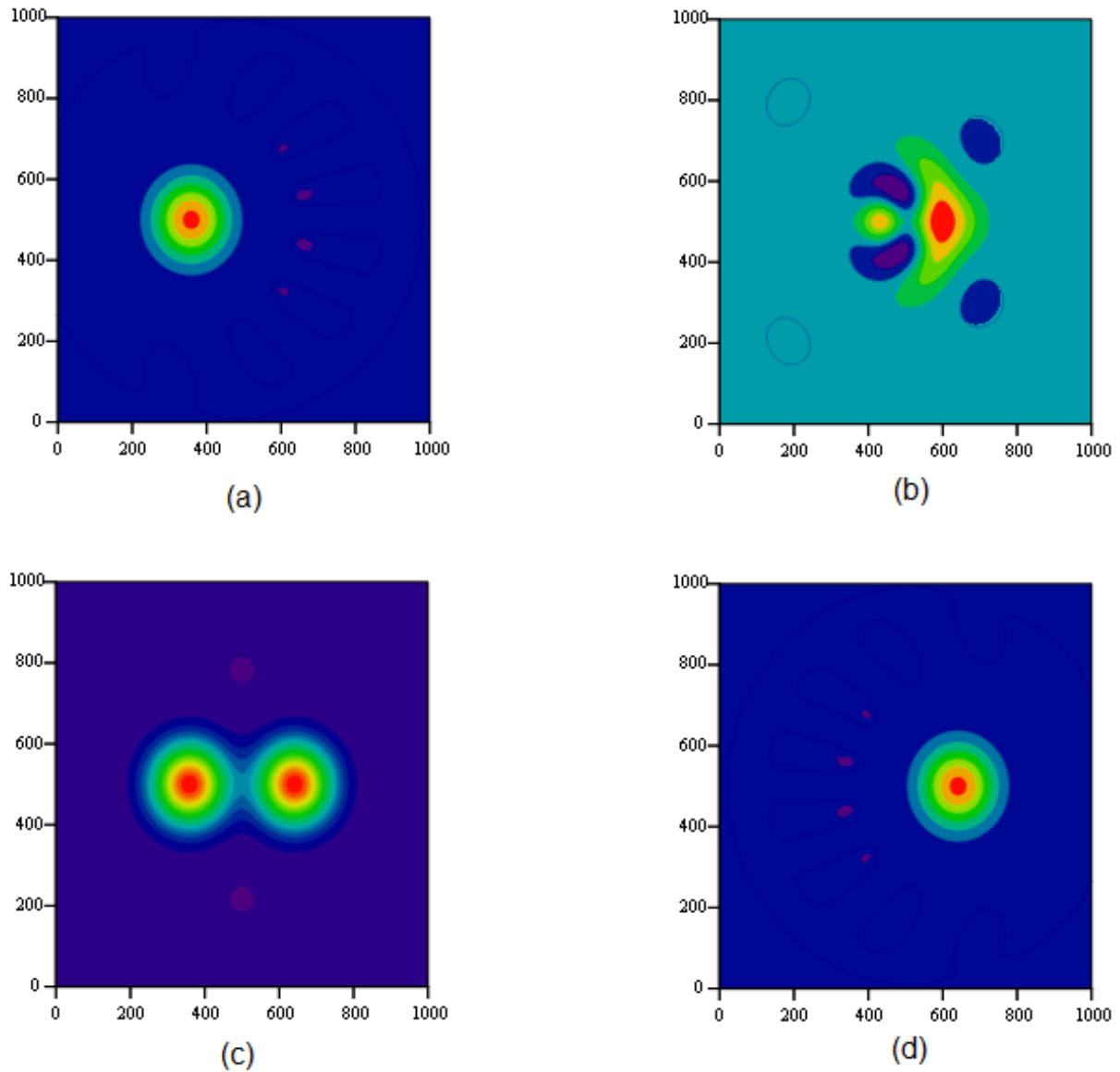


Figura 3.1: Função de Wigner para o oscilador quártico em diferentes tempos característicos: a) para $t = 0$; b) para $t = \frac{\pi}{4\lambda}$; c) para $t = \frac{\pi}{2\lambda}$; d) para $t = \frac{\pi}{\lambda}$.

3.2.1 Igualdade de Jarzynski para o oscilador quártico

Para a análise da IJ para o oscilador quártico, consideramos que o modelo interage com o ambiente, sendo este constituído por um conjunto de osciladores harmônicos que formam um banho térmico em equilíbrio a uma temperatura T . Assim, o lado esquerdo da igualdade pode ser calculado avaliando-se o operador trabalho da seguinte forma:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \text{Tr} \left[\hat{\rho}(t) e^{-\beta \widehat{W}} \right], \quad (3.13)$$

onde o operador densidade $\hat{\rho}(t)$ caracteriza o estado quântico do sistema.

Em um tempo $t < 0$, nosso modelo é composto apenas pelo oscilador harmônico simples (OH), cujo hamiltoniano é:

$$\widehat{H}_0 = \left(\widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \frac{1}{2} \right) \omega. \quad (3.14)$$

Em um determinado instante t posterior, uma perturbação de segunda ordem passa a atuar sobre o sistema e o novo hamiltoniano pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\widehat{H}(t) = \left(\widehat{a}^\dagger \widehat{a} + \frac{1}{2} \right) \omega + \lambda(t) (\widehat{a}^\dagger \widehat{a})^2. \quad (3.15)$$

A partir dessas considerações, podemos encontrar quem é o segundo fator do produto entre colchetes na equação estudada (3.13). Como pode ser facilmente observado, os hamiltonianos comutam, e assim o operador trabalho é simplesmente a diferença dos hamiltonianos, $\widehat{W} = \Delta \widehat{H}$. Logo,

$$e^{-\beta \widehat{W}} = e^{-\beta \lambda(t) (\widehat{a}^\dagger \widehat{a})^2}$$

e a equação (3.13) se torna simplesmente

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \text{Tr} \left[\hat{\rho}(t) e^{-\beta \lambda(t) (\widehat{a}^\dagger \widehat{a})^2} \right]. \quad (3.16)$$

Se o protocolo é realizado sem contato com o banho, como os hamiltonianos comutam, $[\widehat{H}(t), \widehat{H}_0] = 0$, temos que

$$\Delta J = 0, \quad (3.17)$$

conforme definido anteriormente na equação (2.147) e a IJ é satisfeita [32] (veja seção 2.3.1).

A evolução temporal de um sistema quântico pode ser representada pela equação de *Liouville-von Neumann* para o operador densidade

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i \left[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t) \right]. \quad (3.18)$$

Essa, por sua vez, fazendo-se uma analogia com a equação de movimento de Liouville, pode ser escrita como

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = \hat{L}(t)\hat{\rho}(t), \quad (3.19)$$

também chamada Equação Mestra, onde o operador $\hat{L}(t)$ é denominado super-operador Liouvilliano, pois ele age sobre um operador. A solução formal para a equação (3.18) é dada por

$$\hat{\rho}(t) = \overrightarrow{T} \exp \left[\int_0^t ds \hat{L}(s) \right] \hat{\rho}(0), \quad (3.20)$$

em que $\hat{\rho}(0)$ representa o estado inicial do ensemble e \overrightarrow{T} é o operador de ordenamento temporal [45]. Para o caso em que \hat{H} é independente do tempo, o liouvilliano também é independente do tempo e a expressão acima se reduz a

$$\hat{\rho}(t) = e^{\hat{L}t} \hat{\rho}(0). \quad (3.21)$$

Tomando um estado inicial geral do tipo

$$\hat{\rho}(0) = \sum_{n,m} \hat{\rho}_{n,m} |n\rangle \langle m|,$$

nosso operador densidade se torna

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} e^{\hat{L}t} \hat{\rho}_{n,m} |n\rangle \langle m|, \quad (3.22)$$

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} \hat{\rho}_{n,m}(t) |n\rangle \langle m|. \quad (3.23)$$

Substituindo $\hat{\rho}(t)$ na quantidade a ser determinada na equação (3.16), encontramos

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = Tr \left[\sum_{n,m} \hat{\rho}_{n,m}(t) |n\rangle \langle m| e^{-\beta \lambda(t) (\hat{a}^\dagger \hat{a})^2} \right]. \quad (3.24)$$

E tomando o traço na base dos estados de Fock, obtemos:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \sum_n \rho_{n,n}(t) e^{-\beta \lambda(t) n^2}. \quad (3.25)$$

Analisando a relação dada pela equação (3.25), vemos que os elementos da matriz densidade que nos interessam são apenas do tipo $\rho_{n,n}$. Segundo Gardiner [12], a equação mestra para o oscilador harmônico é

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] + \frac{1}{2} K (\bar{N} + 1) [2\hat{a}\hat{\rho}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{a}^\dagger\hat{a}] + \frac{1}{2} K \bar{N} [2\hat{a}^\dagger\hat{\rho}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{a}\hat{a}^\dagger], \quad (3.26)$$

onde o segundo termo denota as interações do sistema com o ambiente, \bar{N} é o número médio de fótons e K é a constante de acoplamento. Dessa forma, usando-se o operador geral dado pela equação (3.23), a equação mestra fica

$$\sum_{n,m} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_{n,m}(t) = -i \left\{ \sum_{n,m} \hat{\rho}_{n,m}(t) [(n-m)\omega + \lambda(t)(n^2 - m^2)] |n\rangle \langle m| \right\} + \hat{L}_D \sum_{n,m} \hat{\rho}_{n,m}(t) |n\rangle \langle m|, \quad (3.27)$$

com \widehat{L}_D dado pelo segundo e terceiro termos da equação (3.26). Como vamos considerar apenas os termos da diagonal, o termo entre colchetes zera e a relação (3.27) fornece

$$\sum_{n,n} \frac{d}{dt} \widehat{\rho}_{n,n}(t) = \widehat{L}_D \sum_{n,n} \widehat{\rho}_{n,n}(t) |n\rangle \langle n|, \quad (3.28)$$

já que precisamos apenas dos termos $\rho_{n,n}$. Escrevendo em uma notação simplificada, temos

$$\sum_{n,n} \frac{d}{dt} \widehat{\rho}_{n,n}(t) = \left\{ \frac{1}{2} K (\overline{N} + 1) [2\widehat{a} \cdot \widehat{a}^\dagger - \widehat{a}^\dagger \widehat{a} \cdot - \widehat{a}^\dagger \widehat{a}] + \frac{1}{2} K \overline{N} [2\widehat{a}^\dagger \cdot \widehat{a} - \widehat{a} \widehat{a}^\dagger \cdot - \widehat{a} \widehat{a}^\dagger] \right\} \sum_{n,n} \widehat{\rho}_{n,n}(t) |n\rangle \langle n|.$$

Após a ação dos operadores bosônicos, podemos escrever:

$$\frac{d\widehat{\rho}_{n,n}(t)}{dt} = K (\overline{N} + 1) [\widehat{\rho}_{n+1,n+1}(t) (n+1) - \widehat{\rho}_{n,n} n] + K \overline{N} [\widehat{\rho}_{n-1,n-1} n - \widehat{\rho}_{n,n} - \widehat{\rho}_{n,n} n]$$

e

$$\frac{d\widehat{P}_n(t)}{dt} = K (\overline{N} + 1) [(n+1) \widehat{P}_{n+1}(t) - n \widehat{P}_n(t)] + K \overline{N} [n \widehat{P}_{n-1}(t) - (n+1) \widehat{P}_n(t)], \quad (3.29)$$

onde fizemos $P_n(t) = \widehat{\rho}_{n,n}(t)$. Agrupando os termos, obtemos

$$\frac{dP_n}{dt} = K (\overline{N} + 1) [(n+1) P_{n+1}] + K \overline{N} (n P_{n-1}) - K (\overline{N} + 1) n P_n - K \overline{N} [(n+1) P_n], \quad (3.30)$$

onde omitimos a dependência em t e a qual pode ser reescrita como se segue

$$\frac{dP_n}{dt} = c_n^1 P_{n+1} + c_n^0 P_n + c_n^{-1} P_{n-1}. \quad (3.31)$$

Uma solução para a equação (3.31) pode ser obtida admitindo -se que P é da forma

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = A\vec{P}(t), \quad (3.32)$$

com

$$\vec{P}(t) = e^{At}\vec{P}_0.$$

\vec{P} é o vetor coluna com autovalores que correspondem à diagonal principal do operador densidade:

$$P_0 = \begin{bmatrix} \rho_{1,1} \\ \rho_{2,2} \\ \vdots \\ \rho_{n,n} \end{bmatrix}.$$

O problema consiste, então, em encontrar os autovalores de A , uma vez que conhecemos o operador densidade para o sistema inicial, obtido do ensemble canônico.

O lado esquerdo da IJ pode ser calculado avaliando-se o operador trabalho, discutido anteriormente. Obtendo os autovalores de A , encontraremos $P_n(t)$ e poderemos calcular o valor esperado no lado esquerdo da igualdade. O protocolo $\lambda(t)$ é dado por:

$$\lambda(t) = \begin{cases} \lambda_0 t & t \leq \tau, \\ \lambda_0 \tau & t > \tau, \end{cases} \quad (3.33)$$

conforme podemos observar na figura (3.2). Destacamos que, esperando-se o tempo necessário para a relaxação do sistema, o resultado é independente do caminho, pois os instantes de tempo relevantes para nossa análise são apenas os instantes final e inicial do processo.

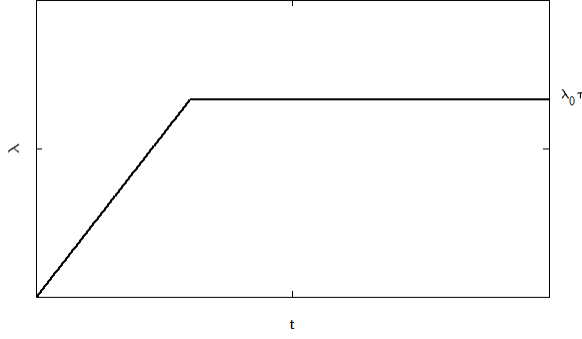


Figura 3.2: Protocolo utilizado

No lado direito da IJ, precisamos calcular a diferença da energia livre de Helmholtz entre os instantes inicial e final. Em um primeiro momento, temos o OH, cuja função de partição é

$$Z_i = \frac{e^{-\frac{\beta\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\omega}}. \quad (3.34)$$

Para o oscilador quártico, temos uma expressão para Z dada por

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \beta\lambda(t) n^2 \right]. \quad (3.35)$$

Realizando algumas manipulações, podemos escrever ΔF como

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Z}{Z_i}. \quad (3.36)$$

E, portanto, a quantidade requerida se torna

$$e^{-\beta\Delta F} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \{ -\beta [\omega n + \lambda(t) n^2] \} (1 - e^{-\beta\omega}). \quad (3.37)$$

Para efetuar comparações entre as quantidades nos lados direito e esquerdo da IJ, novamente utilizamos a quantidade ΔJ , definida anteriormente no capítulo 2:

$$\Delta J = 1 - \frac{\langle e^{-\beta W} \rangle}{e^{-\beta \Delta F}}.$$

Considerando todas as discussões realizadas nessa seção, analisamos como ΔJ se comporta quando variamos o tempo, a temperatura e o parâmetro de não-linearidade λ , de forma que temos uma função $\Delta J(t, \lambda, \beta)$. Ressaltamos que, como a dinâmica do processo depende de λt e não apenas de λ , as curvas foram obtidas em termos do primeiro.

Observando a figura (3.3), vemos a dependência de ΔJ em relação ao tempo para diferentes λ 's e para temperaturas baixas. Em $t = 0$, a IJ é válida pois temos apenas o OQ e os hamiltonianos comutam. Nos instantes subsequentes, vemos que para pequenos λ 's nosso modelo se aproxima do OH e a quantidade dada pela equação (2.147) é aproximadamente zero. Quando λ aumenta significativamente, a parte quártica fica mais evidente e a diferença entre os valores esperados na IJ aumenta até um certo ponto, tornando-se praticamente constante.

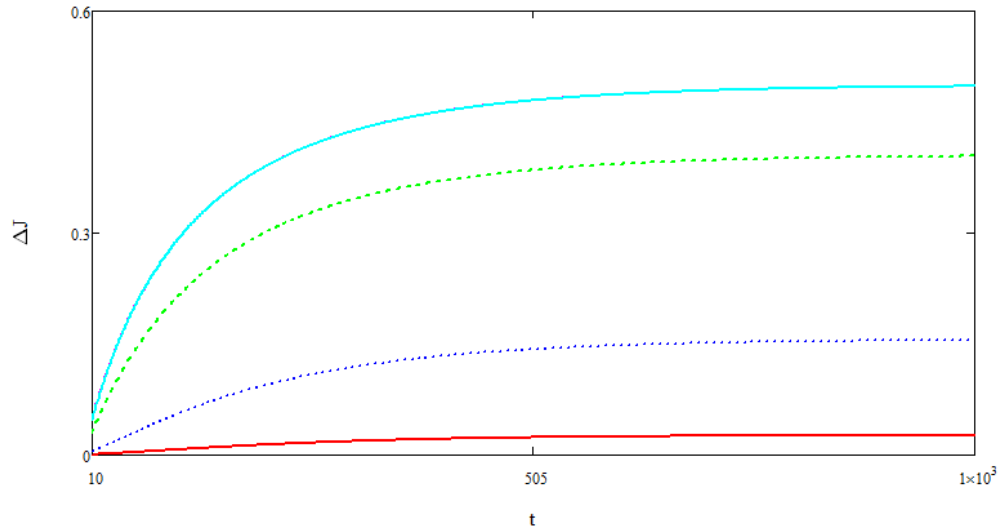


Figura 3.3: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função do tempo para $\beta = 100$, $\tau = 1$, $n = 15$, $K = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $\bar{N} = 1$. Linha cheia em vermelho: $\lambda = 10^{-4}$; linha pontilhada em azul: $\lambda = 10^{-3}$; linha tracejada em verde: $\lambda = 10^{-2}$; linha tracejada em roxo: $\lambda = 10^{-1}$; linha cheia em verde: $\lambda = 0,5$.

A figura (3.4) trata da mesma análise realizada anteriormente, dessa vez para β pequeno. Nesse caso, estamos no limite de altas temperaturas e para pequenos valores de λ podemos dizer que a IJ é válida. Porém, para valores de λ maiores, as duas análises fornecem resultados praticamente idênticos.

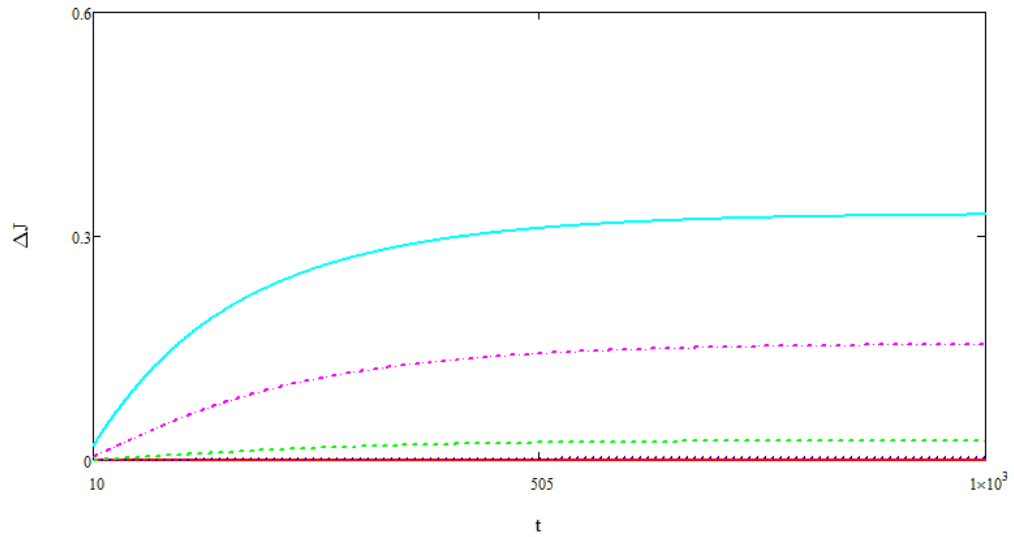


Figura 3.4: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função do tempo para $\beta = 1$, $\tau = 1$, $n = 15$, $K = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $\bar{N} = 1$. Linha cheia em vermelho: $\lambda = 10^{-4}$; linha pontilhada em azul: $\lambda = 10^{-3}$; linha tracejada em verde: $\lambda = 10^{-2}$; linha tracejada em roxo: $\lambda = 10^{-1}$; linha cheia em verde: $\lambda = 0,5$.

Posteriormente, analisamos como ΔJ se comporta para diferentes temperaturas, conforme as figuras (3.5) e (3.6). De forma geral, ΔJ diminui com o aumento da temperatura, como era esperado [32]. Observamos também que quanto maior o tempo de contato com o reservatório e/ou a intensidade do efeito Kerr, maior o valor de ΔJ . É importante destacar que tomamos o cuidado para que o tempo utilizado na construção dos gráficos fosse suficiente para que o protocolo tivesse sido realizado, condição necessária para a aplicabilidade da IJ.

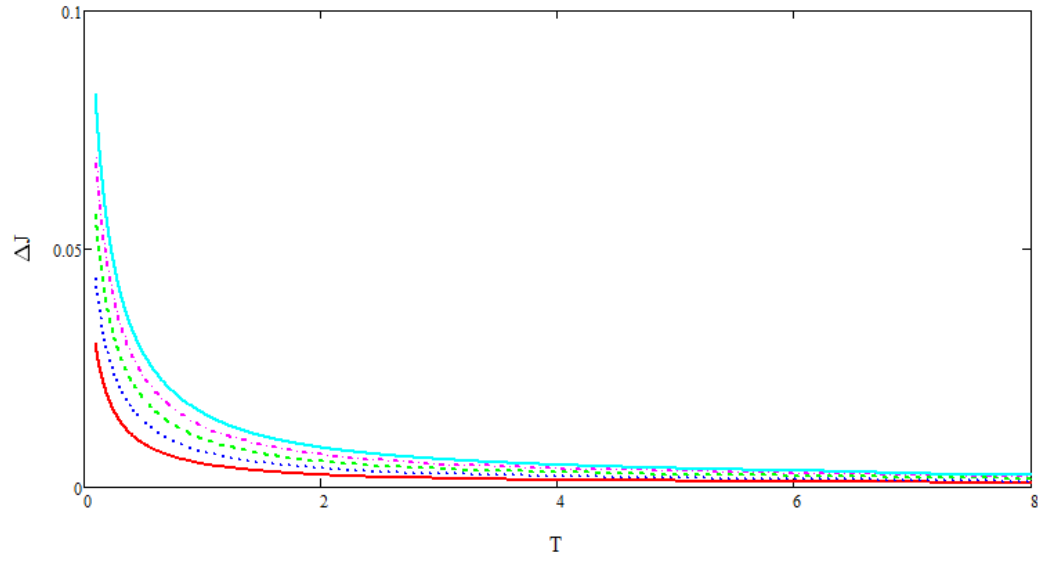


Figura 3.5: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função da temperatura para $\lambda = 10^{-1}$, $\tau = 1$, $n = 15$, $K = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $\bar{N} = 1$. Linha cheia em vermelho: $t = 10$; linha pontilhada em azul: $t = 15$; linha tracejada em verde: $t = 20$; linha tracejada em roxo: $t = 25$; linha cheia em verde: $t = 30$.

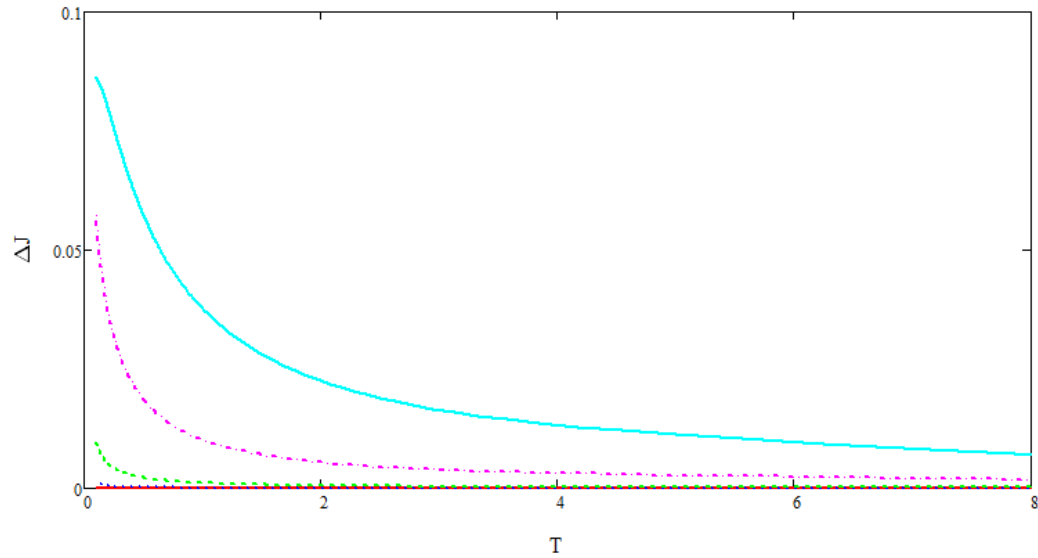


Figura 3.6: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função da temperatura para $t = 20$, $\tau = 1$, $n = 15$, $K = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $\bar{N} = 1$. Linha cheia em vermelho: $\lambda = 10^{-4}$; linha pontilhada em azul: $\lambda = 10^{-3}$; linha tracejada em verde: $\lambda = 10^{-2}$; linha tracejada em roxo: $\lambda = 10^{-1}$; linha cheia em verde: $\lambda = 0,5$.

IJ para o OQ com número médio de fótons dependente da temperatura

Fazendo-se o número médio de fótons dependente da temperatura na expressão para a probabilidade P_n dada pela equação (3.30), temos

$$\frac{dP_n}{dt} = K [\bar{N}(\beta) + 1] [(n+1)P_{n+1}] + K\bar{N}(\beta)(nP_{n-1}) - K[\bar{N}(\beta) + 1]nP_n - K\bar{N}(\beta)[(n+1)P_n], \quad (3.38)$$

onde $\bar{N}(\beta) = \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1}$. Realizando algumas aproximações, podemos escrever

$$\frac{d}{dt}P_n = \begin{cases} \kappa_D [(n+1)P_{n+1} + n(P_{n-1} - 2P_n) - P_n] & \beta \ll 1 \quad (\text{a}), \\ k_d [(n+1)P_{n+1} - nP_n] & \beta \gg 1 \quad (\text{b}). \end{cases} \quad (3.39)$$

Na primeira aproximação dada pela equação (3.39-a), admitimos o valor da constante de acoplamento K muito pequeno, $K \rightarrow 0$, e número médio de fótons \bar{N} infinito, de forma que o produto $\kappa_D = K\bar{N}$ seja constante, em que κ_D é uma constante de difusão. Na segunda aproximação, k_d é uma constante de dissipação no limite em que o número médio de fótons é muito pequeno, $\bar{N} \rightarrow 0$. A partir dessas considerações, analisamos como ΔJ se comporta em relação aos parâmetros t , λ e β . No limite clássico de altas temperaturas, conforme as discussões anteriores, quanto maior o tempo de contato com o reservatório, maior o valor de ΔJ . O gráfico inserido na figura (3.7) mostra a região de validade da primeira aproximação. A mesma observação foi feita com relação à intensidade do meio Kerr, de acordo com a figura (3.8).

No limite de baixas temperaturas, para todos os valores utilizados em nossas simulações, dada a aproximação (3.39-b), o desvio ΔJ encontrado é zero. Isso sugere a possibilidade de que a ocupação no estado $n = 0$ seja muito grande, e como a igualdade depende do produto

λn^2 , esses termos não seriam levados em conta no somatório.

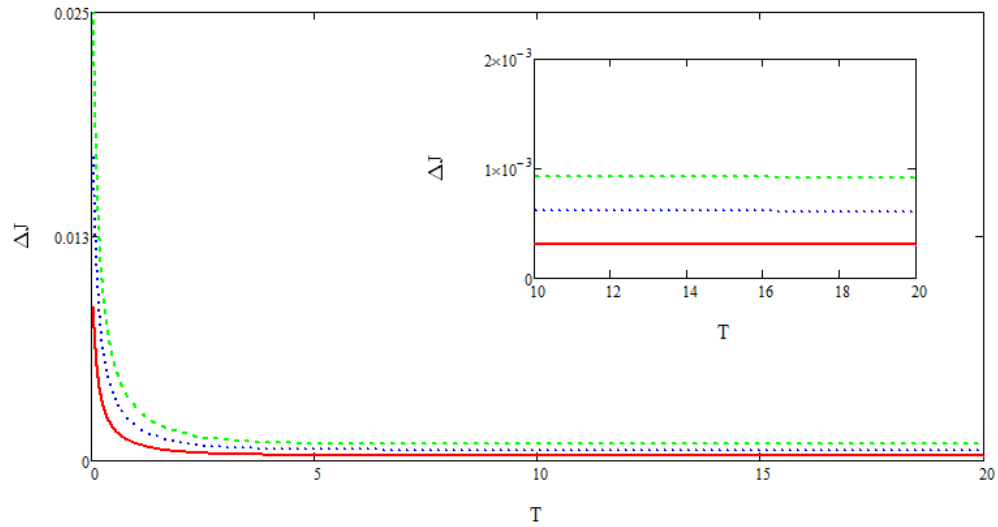


Figura 3.7: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função da temperatura para $\lambda = 0, 1$, $\tau = 1$, $\kappa_d = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $n = 30$. Linha cheia em vermelho: $t = 10$; linha pontilhada em azul: $t = 20$; linha tracejada em verde: $t = 30$. O gráfico inserido mostra o desvio ΔJ para altas temperaturas.

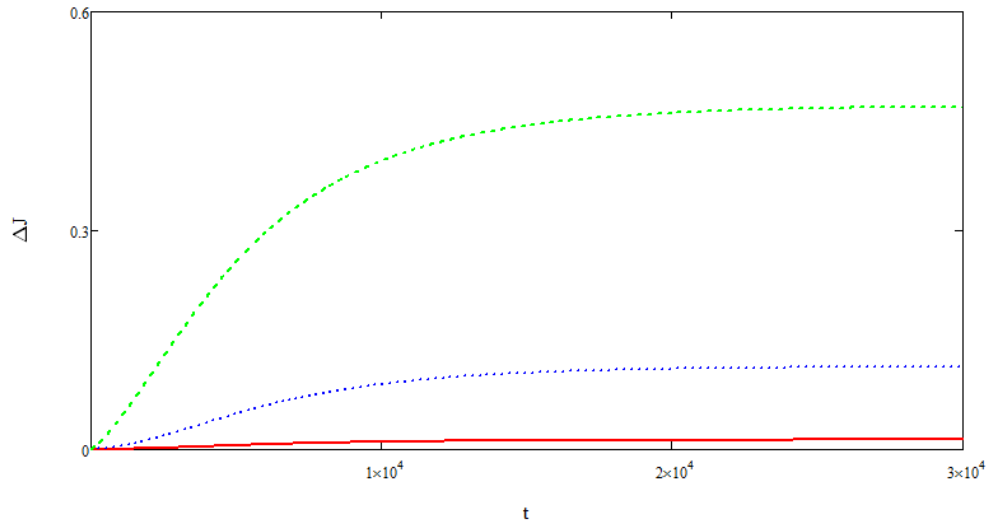


Figura 3.8: Valores de $\Delta J(t, \lambda, \beta)$ em função do tempo para $\beta = 0.1$, $\tau = 1$, $\kappa_d = 10^{-3}$, $\omega = 10$ e $n = 30$. Linha cheia em vermelho: $\lambda = 10^{-3}$; linha pontilhada em azul: $\lambda = 10^{-2}$; linha tracejada em verde: $\lambda = 0, 1$.

3.3 Considerações finais

Em nosso estudo, observamos que quando a perturbação quártica é relativamente pequena nos aproximamos do oscilador harmônico e a IJ é válida no limite clássico de altas temperaturas. O mesmo é verdade em $t = 0$, pois como temos apenas o oscilador quártico, os hamiltonianos comutam. À medida que a perturbação e o tempo de contato com o reservatório aumentam, o termo quártico se torna mais relevante, e a IJ não é verificada. Nota-se que esse fato só ocorre pela presença do banho, já que se fizermos $k = 0$ durante o protocolo teremos $\Delta J = 0$.

Capítulo 4

Conclusão

A IJ é um teorema atual e tem sido aplicada em estudos teóricos e experimentais, obtendo grande sucesso nessa interface de equilíbrio/não-equilíbrio. Neste trabalho, investigamos a validade da IJ para os osciladores harmônicos clássico e quântico com perturbação linear e para o oscilador quártico quântico. Inicialmente, esperávamos que a IJ pudesse ser verificada para o oscilador harmônico quântico. No limite clássico de altas temperaturas, as duas definições para o trabalho fornecem o mesmo resultado e a IJ é verificada. O mesmo não pode ser dito quando estamos no regime quântico. Isso se deve ao fato de que o trabalho não é bem definido dentro da MQ, mas o operador hamiltoniano sim. Aqui, não nos preocupamos em determinar qual seria a melhor definição de trabalho, mas essa é uma questão que deve ser explorada e também tem sido discutida na literatura.

O oscilador quártico possui aplicações em diversas áreas da Ciência, simulando efeitos não-lineares na interação de campos eletromagnéticos com a matéria. Sendo assim, constitui um modelo mais realístico em relação ao harmônico, uma vez que o sistema está em contato com o banho térmico durante e após a realização do protocolo. A IJ pode ser verificada quando o parâmetro que mede a não-linearidade é relativamente pequeno e estamos no limite de $T \rightarrow \infty$, ou seja, quando o sistema é mais harmônico do que quártico. O período de tempo

em que o sistema está em contato com o banho também influencia essa análise: quanto maior o tempo de imersão, maior será o desvio ΔJ . Assim, nossos resultados mostram que dentro do intervalo de valores estudado para as variáveis envolvidas em nossa pesquisa, o maior contato com o banho térmico faz com que o sistema fique mais quântico. Essa é uma questão que deve ser investigada com mais cuidado, podendo ser uma continuação deste trabalho.

Existe um regime no qual a Igualdade de Jarzynski não é válida. Esse regime é caracterizado, no caso do oscilador harmônico, por baixas temperaturas, e no caso do oscilador quártico, por altas não-linearidades e baixas temperaturas. Contudo, destacamos que a igualdade é válida para a maior parte dos parâmetros estudados, e na maioria dos experimentos que possam ser realizados, com exceção daqueles controlados, possivelmente esses efeitos quânticos não serão detectados.

Apêndice A

Distribuição de probabilidade para o trabalho

Como o trabalho W é uma variável contínua, $P(W)$ é uma distribuição de probabilidade. Para um dado par $(q = x_0, p = p_0)$ podemos obter o valor de W_n usando as equações (2.29) e (2.30). Cada ponto do espaço de fases representa um valor para $W_T = \sum_n W_n$. Então, calculando $\langle \delta(W - W_T) \rangle$ estamos de fato calculando o número de vezes em que $W_T = W$ em relação ao número total de valores possíveis de W no espaço de fases. Isso justifica a equação (2.31). Com $\langle \delta(W - W_T) \rangle$ sendo dada dessa forma, temos

$$\langle \delta(W - W_T) \rangle = \int_{VC\{q_n, p_n\}_{i=1}^N} dq^N dp^N \int \exp(i\sigma W) \exp\left(-i\sigma \sum_n W_n\right) d\sigma, \quad (\text{A.1})$$

na qual

$$\int_{VC\{q_n, p_n\}_{i=1}^N} dq^N dp^N = \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_n \int_{-\infty}^{+\infty} dp_n \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_N \int_{-\infty}^{+\infty} dp_N \quad (\text{A.2})$$

representa a integração sobre todo o espaço de fases. Agora, pelo teorema de Frobenius, podemos mudar a ordem de integração, e como $\exp(i\sigma W)$ não depende de $\{q_i, p_i\}_{i=1}^N$, temos

$$\langle \delta(W - W_T) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\sigma W) \left\langle \exp\left(-i\sigma \sum_n W_n\right) \right\rangle d\sigma, \quad (\text{A.3})$$

onde $\left\langle \exp\left(-i\sigma \sum_n W_n\right) \right\rangle$ é a média tomada no espaço de fases.

Para obter $\left\langle \exp\left(-i\sigma \sum_n W_n\right) \right\rangle$ devemos assumir uma distribuição de probabilidades no espaço de fases. Como há variação da energia interna total do sistema, devemos seguir o formalismo canônico para obter a distribuição de probabilidade de cada partícula:

$$\rho(q_n, p_n) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta [H(q_n, p_n)]\}.$$

Como o sistema é composto por N partículas não interagentes, então:

$$\exp\left\{-i\sigma \sum_n W_n\right\} = \prod_{n=1}^N \exp\{-i\sigma W_n(x_0, p_0)\}.$$

Logo, a média que queremos calcular pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \left\langle \exp\left\{-i\sigma \sum_n W_n\right\} \right\rangle &= \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_n dp_n \exp\{-i\sigma W_n(q_n, p_n)\} \times \frac{1}{Z} \exp\{-\beta [H(q_n, p_n)]\} \\ &= \langle \exp(-i\sigma W_n(q_n, p_n)) \rangle^N. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Finalmente, fazendo $q = \sigma$ na equação (2.37) e resolvendo a integral, obtemos a equação (2.39).

Referências

- [1] Oliveira A. C., Aspectos do Limite Clássico da Mecânica Quântica e Expansão Semi-Clássica, Tese de doutorado, UFMG, (2004).
- [2] Peixoto de Faria, J. G., Aspectos do Entrelaçamento em Sistemas Abertos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2000).
- [3] Oliveira, A. C. , Peixoto de Faria, J. G., Nemes, M. C., Phys Rev. E 73, 046207 (2006).
- [4] Oliveira, A. C. and Amarante-Segundo, G., Tunnel Effect as Hidden Variable Theory test. Phys A 338, 1413 (2009).
- [5] Zurek, W. H., Decoherence and the transition from quantum to classical, Phys. Today 44, 36-44 (1991).
- [6] Ballentine, L. E., Zang, Y. and Zibin, J. P., Phys. Rev. A 50, 2854 (1994).
- [7] Brune M., Hagley, E., Dreyer, J., Maitre, X., Maali, A., Wunderlich, C., Raimond, J. M. and Haroche, S., Phys. Rev. Lett. 77, 4887 (1996).
- [8] Oliveira, A. C., Peixoto de Faria, J. G. and Nemes, M. C., Quantum-classical transition of the open quartic oscillator: the role of the environment Phys. Rev. E 73 046207 (2006).
- [9] Cubbit, T. S., Garcia, D. P. and Wolf, M. M., Undecidability of the spectral gap. Nature 528, 207 (2015).
- [10] Caldeira, A. O. and Leggett, A. J., Physica 121A, 587 (1983).
- [11] Bolivar, A. O., Non-equilibrium effects upon the non-Markovian Caldeira-Leggett quantum master equation, arXiv:1008.4402v1.
- [12] Gardiner, C. W. Handbook of Stochastic Methods. Springer-Verlag, New York, 2a Edition , (1990).
- [13] Salinas, S. R. A., *Introdução à Física Estatística*, EDUSP, 1997.
- [14] Bosco de Magalhães, A. R. and Oliveira, A. C., Reservoir engineering with one degree of freedom: the role of the dimensiono of the Hilbert Space, quant-ph 0810.5536v1.

- [15] Jarzynski, C., Phys. Rev. Lett. 78, 2690 (1997).
- [16] Jarzynski, C., Eur. Phys. J B 64, 331 (2008).
- [17] Boksenbojm, E., Wynants, B. and Jarzynski, C., Physica A 389, 4406 (2010).
- [18] Jarzynski, C., Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2, 329 (2011).
- [19] Morgado, W. A. M. and Soares Pinto, D. O., Phys. Rev. E 82, 021112 (2010).
- [20] Minh, D. D. L. and Adib, A. B., Phys. Rev. E 79, 021122 (2009).
- [21] Chatterjee, D. and Cherayil, B. J., Phys. Rev. E 82, 051104 (2010).
- [22] Liphardt, J., Dumont, S., Smith, S. B., Tinoco Junior, I. and Bustamante, C., Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality Science 296 1832–5 (2002).
- [23] Garnier, N. and Ciliberto, S., Phys. Rev. E 71, 060101(R) (2005).
- [24] Ngo, V. A. and Haas, S. , Phys. Rev. E 86, 031127 (2012).
- [25] Monnai, T., Unified treatment of quantum fluctuation theorem and Jarzynski equality in terms of microscopic reversibility, arXiv:cond-mat/0410623v3.
- [26] Yukawa S. , A quantum analogue of the Jarzynski equality, arXiv:cond-mat/0007456v1.
- [27] Talkner, P., Lutz, E. and Hanggi, P. Fluctuation theorems: Work is not an observable. Phys. Rev. E 75, 050102(R) (2007).
- [28] An, S. et al, Experimental test of the quantum Jarzynski equality with a trapped-ion system. Nature Physics 11, 193 (2015).
- [29] Eisberg, R. and Resnick, R. Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas. Campus, (1994).
- [30] Rodrigues, R. L. , Estados coerentes em mecânica quântica. CBPF, Rio de Janeiro, (2011).
- [31] Híjar, H. and Zárata, J. M. O. , Jarzynski's equality illustrated by simple examples. Eur. J. Phys. 31 (2010) 1097–1106.
- [32] Engel, A. and Nolte, R., Jarzynski Equation for a Simple Quantum System: Comparing

Two Definitions of Work, *Europhys. Lett.* 79, 10003 (2007).

[33] Sakurai, J. J. and Napolitano, J., *Modern Quantum Mechanics*, Bookman, 2011.

[34] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Statistical Physics*, (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001).

[35] Leonski, W., *Physica A*, 233 (1996) 365.

[36] Mavromatos, N. E., Mershin, A. and Nanopoulos, D. V., *Int. J. Modern Physics B* 16 No 24, p3623-3642 (2002).

[37] Sokolov, V. V. and Zhirov O. V., *Chaotic Interference and Quantum-Classical Correspondence: Mechanisms of Decoherence and State Mixing*, arxiv:1311.1953 [quant-ph].

[38] Cotta, E. A. and Matinaga, F. M., *Bi-estabilidade óptica e condensação de Bose-Einstein de polaritons*. Tese de doutorado. (2008)

[39] Kirchmair, G., Vlastakis, B., Leghtas, Z., Nigg S., Paik, H., Ginossar, E., Mirrahimi, M., Frunzio, L., Girvin, S. M. and Schoelkopf, R. J., *Nature* 495 , 205-209(2013), doi:10.1038/nature11902 (cond-mat/1211.2228).

[40] Greiner, M., Mandel, O., Hanschi, T. W. and Bloch, I., *Collapse and revival of the matter wave field of a Bose-Einstein condensate*. *Nature* 419, 51–54 (2002).

[41] Imamoglu et al, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1467.

[42] Akimaru, H. and Finley, M. R., “Elements of the emerging broadband information highway,” *IEEE Commun. Mag.*, Vol. 35, 84–94, 1997.

[43] Chraplyvy, A. R. and Tkach, R. W., “Terabit/second transmission experiments,” *IEEE J. Quantum Electron.*, Vol. 34, 2103–2108, 1998.

[44] Ballentine, L. E., *Quantum Mechanics - A Modern Development*, World Scientific (1998).

[45] Breuer, H. P. and Petruccione, F., *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press).