



**Universidad**  
Zaragoza

---

# Estudio de la dinámica de sistemas estadísticos híbridos clásico-cuánticos

Trabajo de fin de grado en Física

---

Directores:

Dr. Jesús Clemente Gallardo  
D. Carlos Bouthelier Madre

Autor:

F. Javier Pomar Villuendas

27 de junio de 2021



Departamento de Física Teórica

---

## **Abstract**

---

Los sistemas híbridos clásico-cuánticos tienen aplicaciones en dinámica molecular, al ser los únicos modelos computacionalmente viables. Por ello, se ha tratado de desarrollar termodinámica para estos sistemas. Este trabajo analiza el caso particular de los sistemas estadísticos híbridos con dinámica de Ehrenfest, poniendo de manifiesto la imposibilidad de encontrar un *ensemble* canónico consistente con la microdinámica.

---

## **Agradecimientos**

---

En primer lugar, me gustaría agradecer este trabajo a mis directores, Jesús Clemente y Carlos Boutelier por su gran dedicación e impecable trabajo.

En segundo lugar, agradezco al Dr. José Barquillas, mi tutor del grado, su ayuda durante todos estos años.

Finalmente, agradezco enormemente el apoyo de mis amigos y dejo aquí constancia de su colaboración: a Adrián García, por su ayuda con la programación; a Eduardo de Lorenzo, por las discusiones sobre geometría diferencial; y a Jorge Orgaz y Leire Salamero por la lectura y corrección de errores.

---

## Índice general

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Abstract</b>   | <b>II</b> |
| <b>1. Introducción y objetivos</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. Formalismo geométrico de los sistemas estadísticos híbridos</b>             | <b>2</b>  |
| 2.1. El modelo de Ehrenfest . . . . .   | 3         |
| 2.2. Sistemas Hamiltonianos . . . . .   | 3         |
| 2.2.1. Dinámica . . . . .   | 4         |
| 2.2.2. Mecánica estadística . . . . .   | 5         |
| 2.2.3. Mecánica geométrica . . . . .  | 6         |
| 2.3. Mecánica híbrida . . . . .   | 7         |
| 2.3.1. El conjunto de estados del sistema . . . . .                               | 7         |
| 2.3.2. Los observables . . . . .  | 8         |
| 2.3.3. El paréntesis de Poisson . . . . .   | 9         |
| 2.3.4. La dinámica de Ehrenfest como sistema Hamiltoniano . . . . .               | 9         |
| 2.3.5. Características de la dinámica . . . . .                                   | 9         |
| 2.4. Sistemas estadísticos con dinámica de Ehrenfest . . . . .                    | 10        |
| 2.4.1. Formulación en términos de proyectores . . . . .                           | 11        |
| <b>3. Entropía y formalismo canónico de los sistemas estadísticos híbridos</b>    | <b>12</b> |
| 3.1. La entropía de un sistema híbrido . . . . .                                  | 12        |
| 3.1.1. Entropía de Gibbs - von Neumann . . . . .                                  | 13        |
| 3.1.2. Posible entropía de Gibbs para sistemas híbridos . . . . .                 | 14        |
| 3.2. El principio de máxima entropía para sistemas híbridos . . . . .             | 14        |
| 3.2.1. Principio de máxima entropía para la función de entropía híbrida . . . . . | 14        |
| 3.2.2. Propiedades del HCE . . . . .  | 15        |
| <b>4. Termodinámica de los sistemas híbridos</b>                                  | <b>16</b> |
| 4.1. Dinámica en términos de matrices densidad híbridas . . . . .                 | 16        |
| 4.2. Dinámica dependiente de la representación . . . . .                          | 19        |
| 4.3. Aplicaciones del formalismo de matriz densidad . . . . .                     | 23        |
| <b>5. Conclusiones y líneas de trabajo futuro</b>                                 | <b>24</b> |
| <b>Bibliografía</b>   | <b>25</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>A. Formalismo geométrico de la mecánica clásica</b>      | <b>26</b> |
| A.1. Geometría diferencial . . . . .                        | 26        |
| A.2. Dinámica clásica . . . . .                             | 29        |
| <b>B. Formalismo geométrico de la mecánica cuántica</b>     | <b>31</b> |
| B.1. Dinámica cuántica en términos de estados . . . . .     | 31        |
| B.1.1. Los estados . . . . .                                | 31        |
| B.1.2. El paréntesis de Poisson . . . . .                   | 32        |
| B.1.3. Los observables . . . . .                            | 33        |
| B.1.4. La dinámica . . . . .                                | 34        |
| B.2. Dinámica cuántica en términos de proyectores . . . . . | 35        |
| B.2.1. Los estados . . . . .                                | 35        |
| B.2.2. Los observables . . . . .                            | 35        |
| B.2.3. La aplicación momento . . . . .                      | 36        |
| B.2.4. La dinámica . . . . .                                | 37        |
| <b>C. Resultados auxiliares</b>                             | <b>38</b> |
| C.1. Demostraciones . . . . .                               | 38        |
| C.2. Teorema de Gleason . . . . .                           | 39        |
| C.3. Demostración del lema 2 . . . . .                      | 39        |
| <b>D. Código</b>  | <b>40</b> |



# Capítulo 1

---

## Introducción y objetivos

---

Los sistemas híbridos clásico-cuánticos (SHCQ) son aquellos que incorporan grados de libertad de naturaleza clásica y cuántica, que evolucionan de forma acoplada. Dada la diferencia formal entre ambas teorías, una forma de abordar el tratamiento es partir de la formulación de la mecánica clásica (MC) y de la mecánica cuántica (MQ) en términos geométricos. La aplicación de la geometría diferencial a la MC se desarrolló durante la segunda mitad del siglo XX y actualmente está ampliamente extendida [3]. La formulación geométrica de la MQ se empezó a desarrollar en los años 70 y, aunque quizás sea menos conocida, existen a día de hoy excelentes revisiones [5].

Estos sistemas tienen un campo de aplicación natural en física molecular, donde resulta imprescindible aproximar ciertos grados de libertad clásicamente para obtener modelos computacionalmente viables. Por ello, este trabajo trata de estudiar la mecánica estadística de los sistemas híbridos con el objetivo de formular modelos termodinámicos. Con este propósito, en los últimos años se han desarrollado herramientas para los SHCQ desde dos perspectivas. Por una parte, se dispone de un tratamiento dinámico en términos de densidades de probabilidad [1]. Por otra parte, es posible definir operadores de tipo matriz densidad que permiten la definición de una entropía, abriendo así la posibilidad de aplicar el principio MaxEnt para obtener un candidato al sistema estadístico de equilibrio a temperatura constante.

No obstante, para resolver completamente el problema es preciso que la termodinámica sea consistente con la dinámica de los microestados, lo cual es actualmente una cuestión abierta. El objetivo de este trabajo es responder a tal cuestión para una de las dinámicas híbridas más usuales, la dinámica de Ehrenfest (DE). La estructura del documento es la que sigue:

- En el capítulo 2 se revisará la formulación de la DE y, mediante la formulación geométrica de la mecánica clásica y cuántica, se dotará a este sistema híbrido de estructura Hamiltoniana. Además, se estudiará la mecánica estadística sobre este sistema híbrido introduciendo la formulación con funciones de distribución.
- En el capítulo 3 se estudiará la caracterización de los SHCQ estadísticos mediante operadores tipo matriz densidad y se dará la definición de entropía. Mediante el principio de máximo (MaxEnt) se encontrará un candidato para el *ensemble* canónico híbrido (HCE).
- En el capítulo 4 se tratará de verificar la consistencia de la dinámica de Ehrenfest con el HCE. Veremos que es imposible y daremos una prueba analítica, cumpliendo así el objetivo del trabajo.

Este último capítulo supone la principal aportación original, siendo los dos anteriores una revisión bibliográfica que pretende incidir sobre aquellos aspectos que en el material publicado no quedaron suficientemente claros, a fin de fundamentar debidamente los resultados finales y mejorar la comprensión del problema.

## Capítulo 2

### Formalismo geométrico de los sistemas estadísticos híbridos

La ecuación de Schrödinger aplicada a un sistema compuesto de electrones y núcleos permite predecir la mayor parte de la química y la física molecular conocida, aunque, por desgracia, existen casos en los que este enfoque no es factible. Aparece así la necesidad de realizar aproximaciones, dando lugar de manera natural a modelos que combinen grados de libertad clásicos y cuánticos. Estos modelos son los sistemas híbridos clásico-cuánticos (SHCQ), que han demostrado ser necesarios y ampliamente utilizados.

Uno de los métodos más prominentes para mezclar grados de libertad clásicos y cuánticos es la dinámica de Ehrenfest (DE) [7]. Para alcanzar las ecuaciones que la definen se parte de un sistema cuántico puro cuyo estado viene dado por una función de onda  $|\Phi\rangle$ , que depende de dos grados de libertad distinguibles  $r$  y  $R$ . Para todo sistema cuántico, se puede realizar una factorización en la forma

$$\Phi(r, R) = \varphi(R)\psi(r, R) \quad \text{con} \quad \Phi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^6), \varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3), \psi: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \quad (2.1)$$
$$R \mapsto \psi(\cdot, R)$$

de manera exacta [6], creando dos subsistemas cuánticos puros entrelazados. La interpretación de esta factorización es la descomposición de una amplitud de probabilidad bivariada en el producto de la amplitud de su probabilidad marginal y condicional. Así,  $|\varphi(R)|^2 = \int |\Phi|^2 dr$  es la densidad de probabilidad marginal, con  $\int |\varphi(R)|^2 dR = 1$  y  $|\psi(r, R)|^2$  es la densidad de probabilidad de  $r$  condicionada al evento  $R$ , con  $\int |\psi(r, R)|^2 dr = 1 \forall R$ . Denotamos por  $r$  y  $R$  los grados de libertad que de ahora en adelante llamaremos electrónicos y nucleares respectivamente.

A continuación se realiza la primera aproximación sobre el sistema, llamada en la literatura [8] *self consistent field* (SCF), consistente en eliminar el entrelazamiento entre los grados de libertad electrónicos y nucleares, es decir, imponemos que

$$\Phi(r, R) = \varphi(R)\psi(r) \quad (2.2)$$

de forma que la densidad de probabilidad condicional,  $|\psi(r, R)|^2$ , es independiente ahora de  $R$ . Finalmente se hace una aproximación semicásica sobre la función de onda nuclear considerando un paquete de onda infinitamente estrecho, lo que nos permite sustituirla por unos grados de libertad clásicos (en lo que sigue  $R$  y  $P$ ) que cumplen unas ecuaciones de Hamilton-Jacobi, de las que derivaremos la DE.

Se obtiene así un primer sistema híbrido que, pese a ser el más evidente, está en el núcleo del campo de la dinámica molecular (siendo muchos modelos aproximaciones de orden superior de la DE). A lo largo de este capítulo trataremos de dotar a esta dinámica de un formalismo geométrico con el objeto de desarrollar mecánica estadística sobre el sistema, siguiendo en líneas generales el desarrollo de [1].

## 2.1. El modelo de Ehrenfest

Introduzcamos en primer lugar el modelo con el que vamos a trabajar. Sea un sistema molecular cuántico puro, codificado mediante una función de onda factorizada como (2.1). Denotaremos los grados de libertad electrónicos y nucleares de forma colectiva por  $r$  y  $R$  respectivamente. El Hamiltoniano es

$$\begin{aligned}\hat{H} &:= -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 - \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J<K} \frac{Z_J Z_K}{|R_J - R_K|} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<k} \frac{1}{|r_j - r_k|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J,j} \frac{Z_J}{|R_J - r_j|} \\ &=: -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 - \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2} \nabla_j^2 + V_{n-e}(r, R) \\ &=: -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + H_e(r, R)\end{aligned}\tag{2.3}$$

donde todos los sumatorios se entienden sobre el conjunto natural para cada índice. Denotamos por  $M_J$  la masa del núcleo  $J$ -ésimo en unidades de masa del electrón y por  $Z_J$  la carga del núcleo  $J$ -ésimo en unidades de la (menos) carga del electrón. Notemos que se han definido dos operadores: el potencial de interacción electrón-núcleo  $V_{n-e}(r, R)$  y el Hamiltoniano electrónico  $H_e(r, R)$ .

En términos de las posiciones nucleares  $R_J$  y del elemento del espacio de Hilbert  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  que codifica el estado de los electrones del sistema, la dinámica de Ehrenfest viene dada por

$$\dot{R}_J = \frac{P_J}{M_J}\tag{2.4}$$

$$\dot{P}_J = -\langle \psi | \nabla_J H_e(r, R) | \psi \rangle\tag{2.5}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H_e(r, R) |\psi\rangle\tag{2.6}$$

Las ecuaciones (2.4) a (2.6) constituyen la DE, un primer modelo de SHCQ. En (2.5) llamamos al término  $\langle \psi | H_e(r, R) | \psi \rangle$  *potencial efectivo* creado por la distribución de carga electrónica porque juega ese papel en la ecuación del subsistema clásico. Además, es relevante observar que la ecuación (2.6) es la ecuación de Schrödinger sobre el subsistema electrónico con un Hamiltoniano dependiente de un parámetro,  $R$ . Como este parámetro evoluciona de acuerdo con (2.4), la evolución del sistema es no lineal, y la evolución del subsistema cuántico es no unitaria.

**Descripción en términos de proyectores.** Más adelante en este trabajo se empleará el formalismo de matriz densidad para abordar la mecánica estadística de los SHCQ: se asocia a cada estado  $|\psi\rangle$  su proyector  $\rho_\psi = \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$ , obteniendo el valor esperado de un operador  $A$  como  $\frac{\langle\psi|A\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \text{Tr}(\rho_\psi A)$ .

## 2.2. Sistemas Hamiltonianos

A fin de obtener la descripción estadística, a lo largo de este capítulo se dotará a la DE de una estructura Hamiltoniana entendida en términos geométricos. En esta sección revisamos brevemente los sistemas Hamiltonianos generales para luego particularizar el tratamiento a nuestro sistema híbrido. Se ha seguido un texto clásico, capítulos 1 y 2 del libro de R. Balescu [4].

### 2.2.1. Dinámica

En mecánica Hamiltoniana geométrica el sistema dinámico en estudio está caracterizado a un instante de tiempo dado por un punto en una variedad diferenciable<sup>1</sup>  $2n$ -dimensional,  $M$ , que llamaremos *espacio de fases*. Esta variedad está parametrizada localmente por un conjunto de  $2n$  números reales

$$(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) := (q, p)$$

que usualmente se corresponden con  $n$  coordenadas generalizadas y sus  $n$  momentos asociados. A medida que transcurre el tiempo, el punto  $(q, p) \in M$  que codifica el sistema sigue una trayectoria sobre  $M$ , representada por funciones dependientes del tiempo  $(q, p) : \mathbb{R} \rightarrow M, t \mapsto (q, p)(t)$ .

Además, la característica central de un sistema Hamiltoniano es que su dinámica está completamente determinada por una función privilegiada, el *Hamiltoniano*,  $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ .

Así tendremos,

**Definición 2.1.** Un sistema físico de  $n$  grados de libertad queda determinado por un punto  $(q, p)$  sobre una variedad real  $2n$ -dimensional,  $M$ , llamada **espacio de fases**. El sistema dinámico se dice Hamiltoniano si existe una función  $H \in \mathcal{C}^\infty(M)$ , el **Hamiltoniano**, tal que la dinámica queda definida por las **ecuaciones de Hamilton**:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i} \quad (2.7)$$

#### Los observables

Como es habitual en Física, estamos ahora interesados en medir ciertas magnitudes sobre el sistema dinámico y ser capaces de determinar su evolución. Un observable viene dado por una función diferenciable

$$f : M \rightarrow \mathbb{R} \quad f \in \mathcal{C}^\infty(M)$$

Como resultado de la evolución temporal, el valor de este observable arbitrario también cambiará en el tiempo

$$\dot{f}(q, p) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (2.8)$$

donde en el miembro derecho de la igualdad hemos aplicado (2.7). Esta identidad da lugar de manera natural a una operación entre funciones, el *paréntesis de Poisson*, al denotar

$$\{H, f\} := \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (2.9)$$

**Definición 2.2.** Se define el **paréntesis de Poisson**,  $\{\cdot, \cdot\}$  como la operación bilineal

$$\{\cdot, \cdot\} : \mathcal{C}^\infty(M) \times \mathcal{C}^\infty(M) \rightarrow \mathcal{C}^\infty(M) \quad \text{que}$$

- es antisimétrica,  $\{f, g\} = -\{g, f\}, \quad \forall f, g \in \mathcal{C}^\infty(M),$
- satisface la identidad de Jacobi, i.e.  $\forall f, g, h \in \mathcal{C}^\infty(M) : \{f, \{g, h\}\} + \{h, \{f, g\}\} + \{g, \{h, f\}\} = 0$
- y satisface la regla de Leibniz, i.e.  $\forall f, g, h \in \mathcal{C}^\infty(M) : \{f, gh\} = \{f, g\}h + g\{f, h\},$

<sup>1</sup>Para una definición precisa consultar el apéndice A.

Además, puede demostrarse (teorema de Darboux) que siempre existen unas coordenadas sobre  $M$  tales que

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right).$$

Esta definición es muy conveniente porque permite interpretar la dinámica impuesta por las ecuaciones de Hamilton:

- Las trayectorias del sistema vienen dadas por las curvas integrales del campo vectorial Hamiltoniano  $X_H$ , que podemos escribir en términos del paréntesis de Poisson

$$X_H := \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} = \{H, \cdot\}. \quad (2.10)$$

- Si se considera un observable  $f$ , su dinámica se escribe mediante la actuación del paréntesis de Poisson aplicando (2.8) y (2.9)

$$\dot{f} = \{H, f\} \quad \forall f \in \mathcal{C}^\infty(M). \quad (2.11)$$

## 2.2.2. Mecánica estadística

El objetivo central de la mecánica estadística es la obtención de una descripción macroscópica de un sistema compuesto por un gran número de constituyentes discretos a partir del conocimiento de la dinámica microscópica de cada uno de ellos. Por una parte, tal y como hemos visto, un único sistema Hamiltoniano (i.e. el constituyente microscópico) queda completamente descrito a tiempo fijo por un espacio de fases y las funciones reales definidas sobre él. Por otra parte, un número elevado de estos constituyentes (i.e. el sistema macroscópico) se describe mediante funciones dependientes únicamente del tiempo, los observables macroscópicos. Queremos por tanto establecer una correspondencia entre las funciones de  $\mathcal{C}^\infty(M)$  y los observables  $O: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ; esquemáticamente,  $f(q, p; t) \rightarrow O(t) =: \langle f(t) \rangle$ . Además, queremos imponer que este funcional sea lineal y que una constante no se vea afectada por la identificación, es decir que  $\langle 1 \rangle = 1$ . Para ello, se introduce el concepto de *distribución*.

**Definición 2.3** (Postulado fundamental de la mecánica estadística Hamiltoniana). Sea un sistema (Hamiltoniano) con espacio de fases  $M$ . El estado del sistema estadístico está completamente especificado a un tiempo dado por un cierto objeto (físicamente asociado a un *ensemble* estadístico) que llamaremos **distribución**, que es dual de las funciones dinámicas

$$\mathcal{F}: \mathcal{C}^\infty(M) \rightarrow \mathbb{R}$$

y al que podemos asociar una función  $F \in \mathcal{C}^\infty(M)$ , que llamaremos **función de distribución**, verificando

$$\int_M dq dp F(q, p) = 1 \quad \text{y} \quad F(q, p) \geq 0. \quad (2.12)$$

Se define la acción de la distribución postulando que el valor del observable  $O(t)$  asociado a una función dinámica  $f(q, p; t)$ ,  $f \in \mathcal{C}^\infty(M)$  viene dado por

$$O(t) = \langle f(t) \rangle = \int_M dq dp F(q, p) f(q, p; t), \quad (2.13)$$

que por construcción verifica que  $\langle 1 \rangle = 1$  y es lineal,  $\langle \alpha f + \beta g \rangle = \alpha \langle f \rangle + \beta \langle g \rangle$ , con  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$  y  $f, g \in \mathcal{C}^\infty(M)$ .

La interpretación de este postulado es natural en términos probabilísticos: el estado de un sistema estadístico ya no está completamente determinado a un tiempo  $t$  por un punto del espacio de fases  $(q, p) \in M$ , sino que a tiempo  $t$  cada punto del espacio de fases representa un posible microestado del sistema. No obstante,  $F(q, p)$  determina el peso probabilístico de cada punto (por (2.12) es una densidad de probabilidad). Así, la ecuación (2.13) no es otra cosa que la construcción usual de un promedio.

Un sistema estadístico queda entonces completamente determinado por la elección de una función de distribución. Por consiguiente, es razonable pensar en escribir la evolución del sistema en términos de esta. Supongamos que se ha escogido  $F \in \mathcal{C}^\infty(M)$  para caracterizar el sistema en el instante inicial y sea una función dinámica también en el instante inicial  $f \in \mathcal{C}^\infty(M)$ . Así, aplicando (2.13)

$$\langle f(t=0) \rangle = \int_M dq dp F(q, p) f(q, p).$$

Para un sistema Hamiltoniano la evolución de un observable viene dada por (2.11). Denotamos la solución del problema de valor inicial (obtenida integrando esta ecuación diferencial a un tiempo finito  $t$ ) mediante el operador evolución  $\phi_t^*$ , de manera que

$$f(q, p; t) = \phi_t^*[f(p, q)].$$

Así, el valor del observable macroscópico asociado a tiempo  $t$  será

$$\langle f(t) \rangle = \int_M dq dp F(q, p) f(q, p; t). \quad (2.14)$$

Esta ecuación proporciona la evolución inducida por la dinámica Hamiltoniana en el espacio de fases. No obstante, es conveniente transferir la evolución a la función de distribución para resolver el problema de valor inicial una sola vez, independientemente de la función dinámica escogida. Como consecuencia del teorema de Liouville<sup>2</sup> se tiene el siguiente resultado:

**Teorema 2.4.** *Sea un sistema Hamiltoniano con espacio de fases  $M$ . Sea  $f \in \mathcal{C}^\infty(M)$  y sea  $F \in \mathcal{C}^\infty(M)$  la función de distribución del sistema estadístico. Entonces,*

$$\langle f(t) \rangle = \int_M dq dp F(q, p) f(q, p; t) = \int_M dq dp F(q, p; t) f(q, p)$$

donde  $F(q, p; t) = \phi_{-t}^*[F(p, q)]$  es la curva sobre  $\mathcal{C}^\infty(M)$  cuyo vector tangente está dado por

$$\dot{F} = \{F, H\} := L[F] \quad (\text{ecuación de Liouville})$$

donde denotamos por  $L$  al operador llamado **Liouvilliano**.

*Demostración.* Ver apéndice C. □

### 2.2.3. Mecánica geométrica

Habiendo introducido de manera general la dinámica de los sistemas Hamiltonianos en términos geométricos, el siguiente paso para dotar a los SHCQ de un formalismo similar es formular tanto la mecánica clásica como la mecánica cuántica en esos términos.

---

<sup>2</sup>Enunciado en el apéndice A.

### Mecánica clásica geométrica

El formalismo geométrico de la MC está ampliamente extendido y sigue una construcción casi totalmente análoga a la desarrollada en la sección 2.2.1. De ahora en adelante denotaremos con un subíndice el espacio de fases clásico,  $M_C$ . Un tratamiento más formal matemáticamente puede encontrarse en el apéndice A.

### Mecánica cuántica geométrica

También es posible trasladar las leyes de la MQ a una formulación Hamiltoniana geométrica, pero es técnicamente más complicado; para un desarrollo completo consultar el apéndice B. Para los propósitos de este trabajo es suficiente notar que:

- Por simplicidad, nos restringiremos al caso finito-dimensional. El espacio de Hilbert que actúa como espacio de fases del sistema cuántico es isomorfo a  $\mathbb{C}^n$  para  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\mathcal{H} \equiv \mathbb{C}^n$ .
- Se puede definir una variedad real  $M_Q$  que será el espacio de fases del sistema en su formulación geométrica. Los estados  $|\psi\rangle$  quedan identificados por unas coordenadas reales  $(q_k, p_k) \in \mathbb{R}^{2n}$ .
- Asociamos a cada observable cuántico  $A \in \text{Lin}(\mathcal{H})$  una función  $f_A := \langle \psi | A \psi \rangle$  definida sobre la variedad  $M_Q$ .
- Es posible definir un paréntesis de Poisson canónico  $\{\cdot, \cdot\}_Q$  sobre  $M_Q$  y un campo vectorial Hamiltoniano  $X_{f_H}$ , donde  $H$  es el operador Hamiltoniano del sistema y  $f_H$  su función asociada, de manera que análogamente al caso clásico:
  - Las curvas integrales del campo vectorial  $X_{f_H}$  se corresponden con la dinámica sobre  $M_Q$  dada por la ecuación de Schrödinger. Lo podemos interpretar en términos del paréntesis de Poisson,

$$X_{f_H} = \hbar^{-1} \{ f_H, \cdot \}_Q.$$

- Se puede probar que hay una traslación de la dinámica a operadores, traduciendo la ecuación de Heisenberg  $i\hbar \partial_t A = [A, H]$  a términos geométricos:

$$\dot{f}_A = \hbar^{-1} \{ f_H, f_A \}_Q = \hbar^{-1} f_{i[H, A]}.$$

## 2.3. Mecánica híbrida

En esta sección mostramos cómo combinar la dinámica de un sistema clásico y un sistema cuántico discutidas en la sección 2.2.3, poniendo de manifiesto la conveniencia de formular MC y MQ en los mismos términos. Estamos describiendo sistemas físicos con los siguientes elementos.

### 2.3.1. El conjunto de estados del sistema

- (1) En primer lugar, sea  $\mathcal{H}$  el espacio de Hilbert que describe los grados de libertad cuánticos de nuestro sistema, en este caso, el subsistema electrónico. Sabemos que es un espacio vectorial complejo de dimensión  $N_Q$ , pero podemos considerar su variedad real asociada  $M_Q$  con el doble de grados de libertad.

(II) En segundo lugar, sea  $M_C$  una variedad diferenciable que contiene los grados de libertad clásicos.

Asumimos que es un espacio de fases de un sistema Hamiltoniano y tiene por tanto dimensión par, con lo que podemos dotarla de un paréntesis de Poisson en coordenadas de Darboux  $(R, P)$  en la forma

$$\{f, g\}_C = \sum_J \frac{\partial f}{\partial P_J} \frac{\partial g}{\partial R_J} - \frac{\partial f}{\partial R_J} \frac{\partial g}{\partial P_J}.$$

(III) En tercer lugar, sea nuestro espacio de estados  $\mathcal{S}$  el producto cartesiano de ambas variedades:

$$\mathcal{S} := M_C \times M_Q.$$

Esta descripción tiene importantes implicaciones: es posible considerar cada subsistema separadamente pero no puede existir entrelazamiento entre ambos. Dado que la DE no considera este caso, la elección del producto cartesiano es la más natural.

La notación empleada para las coordenadas del sistema es la siguiente:

- Las posiciones y momentos de los núcleos se denotan<sup>3</sup>:  $(R, P) \in M_C$ .
- Las partes reales e imaginarias de las coordenadas de los estados  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  con respecto a cierta base ortonormal<sup>4</sup>:  $(q, p) \in M_Q$ .

### 2.3.2. Los observables

Es preciso hacer una observación de carácter técnico a la hora de introducir los observables de un sistema híbrido. Si bien es cierto que para el caso cuántico se ha definido un conjunto de observables

$$\mathcal{O}_Q := \{f_A = \langle \psi | A \psi \rangle \mid A \in \text{Lin}(\mathcal{H})\}$$

para el caso híbrido no vamos a considerar el conjunto

$$\mathcal{P} := \{f_A = \langle \psi | A(R, P) \psi \rangle \in \mathcal{C}^\infty(\mathcal{S}) \mid A(R, P) \in \text{Lin}(\mathcal{H}) \forall (R, P) \in M_C\}, \quad (2.15)$$

que podría parecer la elección más natural, sino una extensión

$$\mathcal{O} := \{f \in \mathcal{C}^\infty(\mathcal{S}) \mid \Gamma_Q f = 0\} \quad (2.16)$$

elegida para que el álgebra de Poisson  $(\mathcal{O}, \{\cdot, \cdot\})$  sea cerrada, puesto que la naturaleza no lineal de la DE hace que  $\mathcal{P}$  no sea estable bajo dicha dinámica. No obstante, la energía, que será el observable híbrido más habitual, sí que será del tipo  $\langle \psi | A(R, P) \psi \rangle$ .

En esta definición<sup>5</sup>,  $\Gamma_Q = \mathbb{I} \times \Gamma$  es el campo vectorial que genera los cambios de fase global sobre estados en  $M_Q$ . La interpretación física de la condición  $\Gamma_Q f = 0$  es que una función definida sobre la variedad producto debe ser constante para aquellos estados de  $M_Q$  asociados a kets de  $\mathcal{H}$  que se diferencian en una fase global, puesto que la información medible que codifican es la misma.

<sup>3</sup>Tendremos  $3N_C + 3N_C$  de estos grados de libertad, para  $N_C$  el número de núcleos del sistema.

<sup>4</sup>Tendremos  $N_Q + N_Q$  de estos grados de libertad, para  $N_Q$  la dimensión del espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

<sup>5</sup>Ver el apéndice B, sección B.1 para la definición precisa de  $\Gamma$ .

### 2.3.3. El paréntesis de Poisson

Seguidamente, dotemos a  $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$  de estructura de Poisson. Habiendo visto en la sección 2.2.3 que tanto  $M_C$  como  $M_Q$  tienen paréntesis de Poisson, el problema es análogo al que se tiene desde el punto de vista de MC al combinar dos subsistemas clásicos. Así, es inmediato concluir que las correspondientes estructuras de Poisson pueden combinarse como

$$\{\cdot, \cdot\} := \{\cdot, \cdot\}_C + \hbar^{-1} \{\cdot, \cdot\}_Q \quad (2.17)$$

donde  $\{\cdot, \cdot\}_C$  actúa sobre los grados de libertad clásicos y  $\{\cdot, \cdot\}_Q$  sobre los cuánticos. Es un hecho probado [1] que esta suma de paréntesis de Poisson de cada componente del par define una estructura consistente en el espacio producto.

### 2.3.4. La dinámica de Ehrenfest como sistema Hamiltoniano

Podemos ahora alcanzar el objetivo propuesto en la introducción de este capítulo: dar una descripción Hamiltoniana de la DE en términos de una estructura de Poisson.

**Definición 2.5.** Sea el siguiente sistema Hamiltoniano:

- Un espacio de fases  $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$
- Un conjunto de observables  $\mathcal{O}$  dado por (2.16).
- El paréntesis de Poisson definido en (2.17).
- La dinámica introducida por la siguiente función Hamiltoniana

$$f_H(R, P, q, p) := \sum_J \frac{P_J^2}{2M_J} + \langle \psi(q, p) | H_e(R) \psi(q, p) \rangle$$

donde  $H_e$  es la expresión del Hamiltoniano electrónico,  $M_J$  las masas de los núcleos del subsistema clásico y  $\psi(q, p)$  la representación en el espacio real del estado  $|\psi\rangle$ .

Puede probarse de manera directa que la dinámica construida se corresponde exactamente con las ecuaciones de la DE, (2.4) - (2.6) y preserva el conjunto  $\mathcal{O}$ .

### 2.3.5. Características de la dinámica

Finalmente, de manera totalmente análoga a la descripción dada en 2.2, la dinámica de un SHCQ se puede construir sobre

- la variedad producto que juega el papel de espacio de fases, definiendo un campo vectorial Hamiltoniano cuyas curvas integrales son las soluciones de la dinámica (interpretación de Schrödinger),
- el conjunto de funciones sobre el espacio de fases. En este caso,  $\dot{f} = \{f_H, f\}$  (interpretación de Heisenberg).

En ambos enfoques se define el campo vectorial Hamiltoniano como  $X_H = \{f_H, \cdot\}$ , para  $f_H \in \mathcal{O}$ .

## 2.4. Sistemas estadísticos con dinámica de Ehrenfest

La principal conclusión a la que hemos llegado hasta ahora es que la dinámica de Ehrenfest puede ser descrita como un sistema Hamiltoniano sobre una variedad de Poisson. Ahora, el siguiente paso en este trabajo es la definición de un sistema estadístico asociado con dicha dinámica, introducida en la sección 2.3. La idea principal en la que se va a fundamentar esta construcción es que el formalismo desarrollado hasta este punto nos deja en una situación totalmente análoga a un sistema clásico usual, con lo que podremos emplear las técnicas de 2.2.2.

No obstante, antes de definir un sistema estadístico híbrido hay que introducir una ligera modificación. Notemos que el espacio de estados híbrido definido en 2.3 a fin de no perder generalidad,  $\mathcal{S} := M_C \times M_Q$ , contiene información redundante físicamente: los estados que solo difieren en norma codifican la misma información medible<sup>6</sup>.

Recordemos que la variedad cuántica  $M_Q$  identifica los estados  $|\psi\rangle$  por unas coordenadas reales  $(q_k, p_k) \in \mathbb{R}^{2n}$ . Para eliminar esta redundancia de información se puede restringir entonces el espacio de estados a una subvariedad,

$$M_C \times \mathcal{S}_Q, \quad \mathcal{S}_Q := \left\{ (q, p) \in M_Q \mid \sum_k (q_k^2 + p_k^2) = 1 \right\}$$

Se puede probar (análogamente a la proposición B.4, en el apéndice B) que la dinámica preserva la subvariedad, con lo que resulta lo más natural considerarla como espacio de fases de nuestro sistema estadístico. Tendremos así un sistema estadístico compuesto por dos subsistemas, pero dado que los eventos de los subsistemas cuántico y clásico no son mutuamente independientes, se tendrá la siguiente definición:

**Definición 2.6.** Sea el sistema híbrido gobernado por la DE con espacio de fases  $M_C \times \mathcal{S}_Q$ . El estado del sistema estadístico está completamente especificado por una distribución,  $\mathcal{F}: \mathcal{O} \rightarrow \mathbb{R}$ , a la que podemos asociar una función de distribución  $F_H \in \mathcal{O}$ , verificando

$$\int_{M_C \times \mathcal{S}_Q} F_H \, d\mu_H = 1 \quad \text{y} \quad F_H(R, P, q, p) \geq 0 \quad \forall (R, P) \in M_C, \forall (q, p) \in \mathcal{S}_Q$$

donde  $d\mu_H := d\mu_C \wedge d\Omega_Q$ , con  $d\mu_C$  el elemento de volumen clásico simpléctico usual y  $d\Omega_Q$  el elemento de ángulo sólido derivado de la restricción a la esfera unidad del elemento de volumen simpléctico  $d\mu_Q$  de  $M_Q$ , factorizado en parte radial y angular.

Esto nos permite definir la acción de la distribución postulando que el promedio macroscópico de un observable  $M \in \mathcal{O}$  viene dado por

$$\langle M \rangle := \int_{M_C \times \mathcal{S}_Q} M(R, P, q, p) F_H(R, P, q, p) \, d\mu_H. \tag{2.18}$$

Si bien la definición anterior modela un *ensemble* caracterizado por observables generales de  $\mathcal{O}$  como en (2.16), en el caso de que los observables sean cuadráticos en  $|\psi\rangle$ , es decir, pertenezcan al conjunto  $\mathcal{P}$  dado por (2.15), es posible obtener una descripción en términos de un operador de tipo matriz densidad  $\rho$  para el subsistema cuántico, obteniendo una formulación más cercana a la usual para mecánica estadística cuántica. Remarcamos que este será uno de los resultados centrales para entender

---

<sup>6</sup>Observemos que aquellos estados que difieren en una fase global también codifican la misma información, pero trataremos este problema más adelante.

el desarrollo posterior.

**Teorema 2.7.** *Sea un sistema estadístico híbrido (con DE en este contexto) caracterizado por observables cuadráticos en  $|\psi\rangle$ , i.e. pertenecientes a  $\mathcal{P}$ . Se define el operador densidad que caracteriza el ensemble como*

$$\rho(R, P) := \int_{S_Q} d\mu_Q(q, p) F_H(R, P, q, p) |\psi(q, p)\rangle \langle \psi(q, p)| \quad (2.19)$$

donde  $|\psi(q, p)\rangle \langle \psi(q, p)|$  es el proyector sobre el estado cuántico parametrizado por  $(q, p)$ . El valor esperado de una magnitud híbrida  $f_A \in \mathcal{P}$  es

$$\langle A \rangle := \int_{M_C} d\mu_C \text{Tr} [\rho(R, P) A(R, P)]. \quad (2.20)$$

*Demostración.* Ver apéndice C. □

Finalmente, en cuanto a la dinámica, dado que se ha formulado la DE como un sistema Hamiltoniano, por el teorema 2.4 se calcula la evolución de la función densidad,

$$\dot{F}_H = \{F_H, f_H\} \quad (2.21)$$

#### 2.4.1. Formulación en términos de proyectores

Como se ha mencionado en esta sección, en MQ los estados físicos están representados por los rayos de  $\mathcal{H}$ . En términos geométricos, se puede eliminar el exceso de información en el espacio de fases cuántico introduciendo una relación de equivalencia,  $\mathcal{R}$ . Trabajaremos a partir de ahora con  $\mathcal{P} = {}^{M_Q}/\mathcal{R}$ , que tiene estructura de variedad cociente, denotando sus puntos por  $[\psi]$ . Además, la aplicación momento

$$\mu: \mathcal{P} \rightarrow \mathcal{D}^1(\mathcal{H}) \subset \mathfrak{u}^*(\mathcal{H}) \quad [\psi] \mapsto \mu([\psi]) = \frac{|\psi\rangle \langle \psi|}{\langle \psi | \psi \rangle} = \rho_\psi$$

define un difeomorfismo entre  $\mathcal{P}$  y el conjunto de proyectores de rango uno,  $\mathcal{D}^1(\mathcal{H})$ , siendo posible trasladar la estructura de Poisson sobre este nuevo espacio<sup>7</sup>. Así, toda la formulación de SHCQ desarrollada hasta ahora en 2.3 puede traducirse a términos de proyectores:

- Las ecuaciones de Ehrenfest resultan:  $\dot{R}^k = P_k; \quad \dot{P}^k = \nabla_k \text{Tr}(H_e(R)\rho_\psi); \quad i\hbar\dot{\rho}_\psi = [H_e(R), \rho_\psi]$ .
- El paréntesis de Poisson híbrido es:

$$\{f_1, f_2\} = \{f_1, f_2\}_C - i\hbar^{-1} \sum_{j, k, l} C_{jk}^l x_l \frac{\partial f_1}{\partial x^j} \frac{\partial f_2}{\partial x^k}$$

donde  $\{x_1, \dots, x_{n^2}\}$  son las coordenadas del dual a Herm( $n$ ) consideradas respecto a su base  $\{\sigma^k\}$ , con las constantes de estructura del álgebra de Lie  $[\sigma_j, \sigma_k] = C_{jk}^l \sigma_l$ .

- Los observables de  $\mathcal{P}$  toman la forma  $f_A(\xi, \rho_\psi) = \text{Tr}(A(\xi)\rho_\psi)$ , con  $\xi = (R, P)$ . En lo que sigue nos referiremos a ellos como *observables lineales en los proyectores*.
- La dinámica es la introducida por la función Hamiltoniana híbrida  $f_H(\xi, \rho_\psi) = \text{Tr}(H(R)\rho_\psi)$ , incluyendo el término cinético en el operador  $H = \sum_J \frac{P_J^2}{2M_J} \mathbb{I} + H_e(R)$  con el paréntesis de Poisson anterior.

<sup>7</sup>Un desarrollo riguroso de esta construcción puede encontrarse en [5] y se ha resumido en el apéndice B, sección B.2.

## Capítulo 3

### Entropía y formalismo canónico de los sistemas estadísticos híbridos

En el capítulo anterior se ha dotado a un SHCQ, gobernado por la DE, del formalismo Hamiltoniano análogo a un sistema clásico puro. Esto nos ha permitido finalmente adaptar la mecánica estadística para describir sistemas estadísticos híbridos mediante distribuciones, cuya evolución viene determinada por la ecuación de Liouville.

Durante este capítulo se va a seguir el trabajo de [2] para profundizar más sobre la mecánica estadística de los sistemas híbridos, dando una formulación en principio *independiente de la dinámica* elegida para su descripción. La estructura del capítulo es la siguiente:

- En la sección 3.1 se discutirá la correcta definición de entropía de un sistema híbrido.
- En la sección 3.2, dada la definición, se derivará el estado de equilibrio de un sistema estadístico híbrido en el formalismo canónico, llamado en la literatura el *hybrid canonical ensemble* (HCE), como aquel que maximiza la entropía híbrida sujeta a la restricción de un valor esperado de energía (principio MaxEnt).

Estas preguntas, aparentemente fundamentales, tienen aplicaciones cruciales en el modelado de moléculas y sus simulaciones numéricas a temperatura finita.

#### 3.1. La entropía de un sistema híbrido

Una correcta definición mecano-estadística de cualquier sistema parte de la definición de un espacio de fases: un conjunto de estados estadísticamente independientes, i.e. eventos mutuamente excluyentes (EME) que pueden ser inequívocamente caracterizados por los resultados de un experimento. En primer lugar, hay que formular adecuadamente el espacio de fases cuántico para eliminar información redundante, como se ha hecho en 2.4.1.

**Definición 3.1.** El espacio de fases híbrido que vamos a considerar es  $M_H := M_C \times \mathcal{D}^1(\mathcal{H})$ , donde

- $M_C$  es la variedad real clásica cuyos puntos se denotan con las coordenadas  $\xi = (R, P)$ .
- $\mathcal{D}^1(\mathcal{H})$  es el espacio proyectivo difeomorfo a la variedad cociente cuántica  $\mathcal{P}$ , por lo que sus puntos se identifican con  $\rho_\psi = \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$ ,  $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \setminus \{0\}$ .

Vamos a ver a continuación dos posibles enfoques para la definición de entropía, el primero basado en la definición cuántica y el segundo inspirado en la definición clásica.

### 3.1.1. Entropía de Gibbs - von Neumann

Como se ha visto en 2.4, si nos restringimos a observables como mucho lineales en  $\rho_\psi$  (o cuadráticos en los estados) podemos caracterizar el *ensemble* estadístico híbrido gobernado por la DE por un operador de tipo matriz densidad (teorema 2.7). Veamos ahora cuál es la interpretación en términos estadísticos, lo que nos permitirá generalizar este enfoque a SHCQ generales con observables lineales, independientemente de su dinámica. Para estos casos, consideraremos que dos estados híbridos  $(\xi_1, \rho_{\psi_1})$  y  $(\xi_2, \rho_{\psi_2})$  representan EME si y sólo si  $\xi_1 \neq \xi_2$  o  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ .

Esta *matriz densidad híbrida* sigue la idea de von Neumann y el teorema de Gleason [9] para representar la probabilidad híbrida de modo consistente. Como las propiedades físicas de un sistema híbrido, en general, combinan estados de  $M_C$  y  $\mathcal{D}^1(\mathcal{H})$  no podemos asumir que son conjuntos independientes desde un punto de vista probabilístico. Sin embargo, sí que podemos asumir que podemos medir simultáneamente cualquier observable clásico y cualquier observable híbrido de la forma  $A(\xi)$  definida en la ecuación (2.15). Este hecho permite definir la probabilidad condicional  $p(a | \xi)$ : la probabilidad de medir un autovalor del operador  $A(\xi)$ , dado que el subsistema clásico está en el estado  $\xi \in M_C$ . Las probabilidades asociadas a las medidas híbridas pueden descomponerse en la probabilidad marginal asociada al espacio de fases clásico,  $F_C(\xi)$  y las probabilidades condicionales asociadas a la medida de  $A(\xi)$  a un  $\xi$  dado:

$$p(a, \xi) = F_C(\xi)p(a | \xi). \quad (3.1)$$

Para estas probabilidades condicionales cuánticas  $p(a | \xi)$ , se aplican todas las hipótesis del teorema de Gleason y se puede definir a cada punto clásico  $\xi$  una matriz densidad  $\rho^\xi$ . Esta proporciona las probabilidades de medir el autovalor  $a$  del observable  $A(\xi)$  de la manera usual,  $p(a | \xi) = \text{Tr}(\rho^\xi \hat{\pi}_a(\xi))$ , donde  $\hat{\pi}_a(\xi)$  es el proyector sobre el autoestado del subespacio propio de  $A(\xi)$  asociado a  $a$ . Sintetizamos el formalismo en el siguiente resultado:

**Teorema 3.2.** *La matriz densidad híbrida definida en el teorema 2.7 se puede escribir como:*

$$\rho(\xi) = F_C(\xi)\rho^\xi$$

*tal que  $p(a, \xi) = \text{Tr}[\rho(\xi)\hat{\pi}_a]$ . Así, la distribución de probabilidad en el conjunto de EMEs de estados híbridos puede escribirse como una familia de operadores densidad cuánticos parametrizados por los grados de libertad clásicos. Además, para cada  $\xi$  se tiene que  $\rho(\xi)$  es un operador autoadjunto normalizado en el espacio híbrido:*

$$\int_{M_C} d\mu_C \text{Tr}[\rho(\xi)] = 1 \quad (3.2)$$

*Dado un estado cuántico representado por el proyector  $\hat{\pi}$ , la probabilidad de medir el sistema en dicho estado viene dada por  $\text{Tr}[\rho(\xi)\hat{\pi}]$ .*

Esta construcción recupera la noción introducida por Aleksandrov [10] a principios de los años 80.

*Demostración.* La condición de normalización se deriva de que  $F_C(\xi) = \text{Tr}[\rho(\xi)]$  y  $\int_{M_C} d\mu_C(\xi)F_C(\xi) = 1$  por ser una función de distribución.  $\square$

Estamos ahora en condiciones de definir la entropía de estados híbridos. La entropía de una distribución bivariada  $p(x, y)$  de dos conjuntos de variables aleatorias  $(X, Y)$  viene dada por

$$S(p) = S(p_X) + \sum_x p_X(x)S(p_{Y|x})$$

donde  $p_X(x) = \sum_y p(x,y)$  es la distribución marginal de  $X$ , y  $p_{Y|x}$  la probabilidad condicional de  $Y$  dado  $x$ . Con lo cual, aplicando la descomposición anterior se define la *entropía híbrida*:

**Definición 3.3.** La **entropía** de un sistema híbrido caracterizado por una matriz densidad híbrida  $\rho(\xi)$  viene dada por

$$S[\rho(\xi)] = -k_B \int_{M_C} d\mu_C(\xi) F_C(\xi) \log(F_C(\xi)) + \int_{M_C} d\mu_C(\xi) F_C(\xi) [-k_B \text{Tr}(\rho^\xi \log \rho^\xi)] \quad (3.3)$$

donde el primer término es la entropía clásica asociada a la distribución marginal clásica  $S_C(F_C)$  y  $S_{vN}(\rho^\xi) = [-k_B \text{Tr}(\rho^\xi \log \rho^\xi)]$  es la entropía de von Neumann de la matriz densidad condicional cuántica. Se puede entonces reescribir la entropía como

$$S[\rho(\xi)] = -k_B \int_{M_C} d\mu_C(\xi) \text{Tr}[\rho(\xi) \log \rho(\xi)]. \quad (3.4)$$

### 3.1.2. Posible entropía de Gibbs para sistemas híbridos

No obstante, para observables completamente generales la caracterización en términos de  $\rho(\xi)$  no es válida y debemos recurrir a las funciones de distribución  $F_H$ . En este contexto, partiendo de la construcción a la que se ha llegado en 2.4, en la que se dota a un SHCQ gobernado por la DE de una estructura Hamiltoniana casi análoga a un sistema clásico, parece natural introducir una noción de entropía similar a la de la mecánica estadística clásica. Dada una función de distribución  $F_H$  sobre  $M_H$ , una posible definición de la entropía de Gibbs híbrida toma la siguiente forma:

$$S_G[F_H] = -k_B \int_{M_H} d\mu_H(\xi, \rho_\psi) F_H(\xi, \rho_\psi) \log[F_H(\xi, \rho_\psi)] \quad (3.5)$$

donde  $k_B$  representa la constante de Boltzmann y  $d\mu_H$  el elemento de volumen en  $M_H$  que puede escribirse en función de los elementos de volumen clásico y cuántico,  $d\mu_H = d\mu_C \wedge d\mu_Q$ .

Sin embargo, aunque esta función entropía está bien definida para sistemas clásicos (donde los puntos del espacio de fases se corresponden con eventos mutuamente excluyentes), no lo está para sistemas híbridos.

## 3.2. El principio de máxima entropía para sistemas híbridos

### 3.2.1. Principio de máxima entropía para la función de entropía híbrida

El principio de máxima entropía es uno de los procedimientos usuales para derivar el *ensemble* canónico tanto a nivel clásico como cuántico. En primer lugar, se debe asumir el sistema en equilibrio. Seguidamente, se determina el *ensemble* canónico como la solución del problema MaxEnt: *dado un cierto sistema termodinámico y una función de entropía S, encontrar el sistema estadístico de equilibrio que maximiza S sometido a la restricción de valor medio de la energía fijo,  $E = \langle H(\xi) \rangle$* . Aplicando este principio a los sistemas híbridos se obtiene el siguiente resultado:

**Teorema 3.4.** *El ensemble canónico solución al problema MaxEnt para el caso híbrido viene dado por*

$$\rho_{HCE}(\xi) = \frac{e^{-\beta H(\xi)}}{Z_{HCE}(\beta)} \quad (3.6)$$

$$Z_{HCE}(\beta) = \int_{M_C} d\mu_C(\xi) \text{Tr} \left( e^{-\beta H(\xi)} \right) \quad (3.7)$$

donde  $H(\xi)$  es el operador Hamiltoniano híbrido (típicamente de la forma  $H(\xi) = f_H^c(\xi)\mathbb{I} + H_Q(\xi)$ , donde  $f_H$  y  $H_Q(\xi)$  son la función Hamiltoniana clásica y el Hamiltoniano cuántico del sistema híbrido respectivamente),  $Z_{HCE}(\beta)$  es la función de partición y  $\beta$  una constante, determinada por la elección de  $E$ , que define la temperatura  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

*Demostración.* Ver apéndice C. □

### 3.2.2. Propiedades del HCE

Probemos ahora que el sistema estadístico definido cumple las propiedades naturales:

1. *Aditividad.* Si dos sistemas están en equilibrio canónico a la misma temperatura, entonces también deben estar en equilibrio cuando los consideramos como un único sistema con dos subsistemas independientes. Las variables extensivas de la entropía deben ser aditivas.

Esto se puede probar para el HCE de la siguiente forma. Si  $H_1(\xi_1)$  y  $H_2(\xi_2)$  son los Hamiltonianos de ambos sistemas, entonces el del sistema compuesto es

$$H(\xi) = H_1(\xi_1) \otimes \mathbb{I}_2 + \mathbb{I} \otimes H_2(\xi_2),$$

donde  $\xi = (\xi_1, \xi_2)$ . Como los dos términos de la ecuación anterior trivialmente comutan,

$$e^{-\beta H(\xi)} = e^{-\beta H_1(\xi_1)} \otimes e^{-\beta H_2(\xi_2)},$$

y por ello

$$\int_{M_{C_1} \times M_{C_2}} d\mu_C(\xi) \text{Tr}[e^{-\beta H(\xi)}],$$

con lo que podemos escribir

$$\rho(\xi) = \rho_1(\xi_1) \otimes \rho_2(\xi_2).$$

Esta factorización implica inmediatamente la aditividad de la energía interna,

$$U = \int_{M_C} d\mu_C(\xi) \text{Tr}[\rho(\xi)H(\xi)]$$

y de la entropía (3.4).

2. El *ensemble* canónico clásico, que maximiza la entropía de Gibbs, se recupera cuando únicamente existe un estado de energía cuántico.
3. El *ensemble* canónico cuántico, que maximiza la entropía de von Neumann, se recupera cuando solo hay un punto clásico.
4. Si no existe acople clásico-cuántico (el Hamiltoniano cuántico  $H_Q$  es independiente de las variables clásicas  $\xi$  y *vice versa*), entonces el HCE es el producto de los *ensembles* clásico y cuántico, que maximizan la suma de sus respectivas entropías independientemente.

Finalmente, notemos que un *ensemble* de equilibrio debe satisfacer una condición adicional para ser un sistema termodinámico: estabilidad bajo la dinámica de los microestados. Trataremos esta cuestión en el siguiente capítulo.

## Capítulo 4

### Termodinámica de los sistemas híbridos

El resultado central al que se ha llegado en el capítulo 3 es que se puede dar una expresión de la entropía de aquellos sistemas híbridos estadísticos cuyos observables sean lineales en proyectores caracterizándolos en términos de una *matriz densidad híbrida*. Como consecuencia, aplicando el principio MaxEnt es posible derivar el *ensemble* canónico de equilibrio. Recordemos que el desarrollo seguido ha sido totalmente independiente de la dinámica, con lo que es claro que de existir un *ensemble* termodinámico en formalismo canónico, este será el HCE. La siguiente cuestión es entonces estudiar si existe alguna microdinámica que preserve este sistema estadístico, condición necesaria para ser un sistema termodinámico; en lo que sigue nos centraremos en responder a esta pregunta para el caso de la DE.

#### 4.1. Dinámica en términos de matrices densidad híbridas

Sea un SHCQ gobernado por la DE, con el espacio de fases de la definición 3.1. El principal problema técnico que debemos resolver es que en 2.4 se ha formulado la dinámica de un sistema estadístico con DE en términos de funciones de distribución (denotadas  $F_H$ ), llegando a una ecuación de Liouville, (2.21). Esta es la formulación más general, capaz de caracterizar sistemas estadísticos con observables de cualquier tipo.

Por otra parte, si nos restringimos a observables lineales en los proyectores, los teoremas 2.7 y 3.2 aseguran que podemos caracterizar un sistema estadístico por una *matriz densidad híbrida* (denotada  $\rho$ ), a partir de la cual se puede formular una definición de entropía híbrida y un *ensemble* canónico.

Si nuestro objetivo es ahora estudiar la estabilidad del sistema estadístico en formalismo canónico bajo la microdinámica Hamiltoniana de Ehrenfest, necesariamente se tiene que dar una dinámica en términos de matrices densidad, análoga a la ecuación de von Neumann para sistemas cuánticos puros, al estar toda la termodinámica formulada en estos términos. Lo más natural parece hallar una equivalencia entre funciones de distribución y matrices densidad híbridas para luego trasladar la dinámica, dado que sí que hay una dinámica construida en términos de las funciones de distribución  $F_H$  asociadas a  $\mathcal{F} \in \mathcal{O}^*$ , con  $\mathcal{O}$  definido en (2.16). Esta dinámica tiene la forma

$$\begin{aligned} L: \mathcal{O} &\longrightarrow \mathcal{O} \\ F_H &\longmapsto \dot{F}_H := L[F_H] = \{F_H, f_H\} \end{aligned}$$

derivada de la microdinámica Hamiltoniana

$$\begin{aligned} X_H: \mathcal{O} &\longrightarrow \mathcal{O} \\ f &\longmapsto \dot{f} := X_H(f) = \{f_H, f\}. \end{aligned}$$

Formalmente, queremos encontrar entonces una biyección

$$\begin{aligned}\mathcal{O} &\longleftrightarrow \mathfrak{R} \\ F_H &\longleftrightarrow \rho\end{aligned}$$

donde  $\mathfrak{R}$  es el conjunto de operadores densidad híbridos del teorema 3.2. Sin embargo, si bien es posible asignar una única  $\rho$  dada una cierta  $F_H$  mediante la definición (2.19), no se tiene la inyectividad, puesto que varias  $F_H$  pueden dar lugar a una misma  $\rho$ .

**Proposición 4.1.** *Sea  $M_H = M_C \times \mathcal{D}^1(\mathcal{H})$  el espacio de estados de un SHCQ con DE, sea  $F_H \in \mathcal{O}$  una función de distribución. La aplicación*

$$\begin{aligned}\mathcal{O} &\longrightarrow \mathfrak{R} \\ F_H &\longmapsto \rho(\xi)[F_H] = \int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q(\rho_\psi) F_H(\xi, \rho_\psi) \rho_\psi\end{aligned}$$

no es inyectiva.

*Demostración.* Basta considerar  $F_H^1$  y  $F_H^2$  tales que comparten el momento nulo y el primer momento sobre  $\mathcal{D}^1(\mathcal{H}) \forall \xi$ , es decir,

$$\begin{aligned}\int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q(\rho_\psi) F_H^1(\xi, \rho_\psi) &= \int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q(\rho_\psi) F_H^2(\xi, \rho_\psi) \quad \forall \xi, \\ \int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q(\rho_\psi) F_H^1(\xi, \rho_\psi) \rho_\psi &= \int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q(\rho_\psi) F_H^2(\xi, \rho_\psi) \rho_\psi \quad \forall \xi,\end{aligned}$$

pero  $F_H^1 \neq F_H^2$ , difiriendo en momentos más altos.  $\square$

Observamos que  $\rho$  está construida con los momentos nulo y primero de  $F_H$  sobre el espacio de proyectores, mientras que la propia función de distribución contiene información sobre todos los momentos. Este exceso de información que no se almacena en  $\rho$  es el que provoca que no exista la biyección deseada.

No obstante, podemos insistir en trasladar la dinámica. Sea un observable híbrido lineal en los proyectores  $f_A \in \mathcal{P}$  de (2.15), que a cada  $\xi \in M_C$  define un operador  $A(\xi) \in \text{Lin}(\mathcal{H})$ . Sea el Hamiltoniano del sistema también perteneciente a  $\mathcal{P}$ , con  $f_H(\xi, \rho_\psi) = \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi]$ ,  $H(\xi) \in \text{Lin}(\mathcal{H}) \forall \xi$ . El teorema 3.2 permite obtener valor esperado de  $f_A$  como

$$\langle A \rangle = \int_{M_C} d\mu_C \text{Tr}[\rho(\xi)A(\xi)]$$

con  $\rho$  el operador matriz densidad híbrido que caracteriza el sistema. Sean  $\{F_H^\theta\}_\theta$  funciones de distribución que describen el mismo sistema estadístico (i.e. proporcionan todas la misma  $\rho$ ), donde el parámetro  $\theta \in \mathcal{J}$ , un cierto conjunto de índices, da cuenta de la no inyectividad de la asignación. Ahora, por la definición 2.6,

$$\langle A \rangle = \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) f_A(\xi, \rho_\psi)$$

y la dinámica en términos de funciones de distribución resulta

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle^\theta &= \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \frac{d}{dt} f_A(\xi, \rho_\psi) = \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{f_H, f_A\} = \\ &\stackrel{\text{T.(2.4)}}{=} \int_{M_H} d\mu_H \frac{d}{dt} F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) f_A(\xi, \rho_\psi) \stackrel{(2.21)}{=} \int_{M_H} d\mu_H \{F_H^\theta, f_H\}(\xi, \rho_\psi) f_A(\xi, \rho_\psi). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Si bien la evolución de observables de 4.1 siempre puede aplicarse en la descripción mediante funciones de distribución, trasladarla a términos de matrices densidad híbridas presenta un problema técnico, causa fundamental de que la dependencia en  $\theta$  no sea un problema meramente formal y afecte a los observables físicos. Este análisis constituye el primer resultado original de este trabajo:

### Proposición 1

Sea un SHCQ estadístico sujeto a la DE con una función Hamiltoniana  $f_H \in \mathcal{P}$  y sea  $f_A \in \mathcal{P}$  un observable. La evolución Hamiltoniana (4.1) del observable  $f_A$  depende cuadráticamente en proyectores, de manera que  $\mathcal{P}$  no es cerrado con esta dinámica.

*Demostración.* Sea  $F_H^\theta$  la función de distribución que caracteriza el sistema. En la perspectiva de Hamilton,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle^\theta &= \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{ \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi], \text{Tr}[A(\xi)\rho_\psi] \} = \\ &= \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{ \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi], \text{Tr}[A(\xi)\rho_\psi] \}_C + \hbar^{-1} \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{ \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi], \text{Tr}[A(\xi)\rho_\psi] \}_Q. \end{aligned}$$

Basta aplicar la definición del paréntesis de Poisson clásico y sus propiedades para ver que el primer sumando es cuadrático en proyectores:

$$\begin{aligned} \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{ \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi], \text{Tr}[A(\xi)\rho_\psi] \}_C &= \\ &= \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \left( \text{Tr}[\partial_P H(\xi)\rho_\psi] \text{Tr}[\partial_R A(\xi)\rho_\psi] - \text{Tr}[\partial_R H(\xi)\rho_\psi] \text{Tr}[\partial_P A(\xi)\rho_\psi] \right). \end{aligned}$$

Para el segundo sumando, aplicando las propiedades del paréntesis cuántico, se tiene que

$$\hbar^{-1} \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \{ \text{Tr}[H(\xi)\rho_\psi], \text{Tr}[A(\xi)\rho_\psi] \}_Q = i\hbar \int_{M_H} d\mu_H F_H^\theta(\xi, \rho_\psi) \left( \text{Tr}([H(\xi)A(\xi)]\rho_\psi) \right)$$

donde  $[H(\xi)A(\xi)] = H(\xi)A(\xi) - A(\xi)H(\xi)$ . □

Este resultado implica que no podemos emplear el formalismo de matriz densidad para caracterizar un sistema estadístico a un tiempo  $t$  en la perspectiva de Hamilton, incluso si sus observables son lineales en proyectores. Ahora bien, si se emplea la perspectiva de Liouville el problema no desaparece, sino que se traduce en la mala definición de una derivada para la matriz densidad híbrida. La imposibilidad de definir una dinámica por una evolución  $\theta$ -dependiente para  $\rho$  fue introducida originalmente por N. Burić et. al. en su artículo de 2013 [11]. Es uno de los propósitos de este trabajo aclarar esta cuestión.

## 4.2. Dinámica dependiente de la representación

Veamos a continuación un ejemplo para ilustrar el problema de Burić. A partir de la ecuación (4.1) parece natural definir una dinámica en las matrices densidad como

$$\dot{\rho}_\theta(\xi) := \int_{\mathcal{D}^1(\mathcal{H})} d\mu_Q \{F_H^\theta, f_H\}(\xi, \rho_\psi) \rho_\psi, \quad (4.2)$$

de manera que

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle^\theta = \int_{M_C} d\mu_C \text{Tr}[\dot{\rho}_\theta(\xi) A(\xi)]. \quad (4.3)$$

La pregunta a la que hay que responder ahora es si esta construcción responde a una dinámica bien definida. En principio, la dependencia del parámetro podría no traducirse en una evolución distinta en los observables, que es lo único relevante físicamente. La respuesta sin embargo va a ser negativa, siendo el siguiente el segundo resultado original de este trabajo:

### Lema 2

Sea un SHCQ sujeto a la DE con una función Hamiltoniana  $f_H \in \mathcal{P}$ . La dinámica definida sobre  $\mathfrak{R}$  mediante la ecuación (4.2) resultante de trasladar la dinámica de Liouville de las funciones de distribución, define una evolución sobre los observables de  $\mathcal{P}$  que, en general, no está bien definida (depende de una elección arbitraria de parámetro  $\theta$ ).

*Demostración.* Probaremos el lema 2 mediante un contraejemplo. En primer lugar, notemos que dada una matriz densidad híbrida  $\rho$ , al ser un operador autoadjunto a cada punto clásico la podemos descomponer en una suma globalmente convexa,

$$\rho(\xi) = \sum_k \lambda_k(\xi) \hat{\pi}_k(\xi) \quad (4.4)$$

donde  $\lambda_k(\xi)$  son ciertos pesos dependientes del punto clásico y  $\hat{\pi}_k(\xi)$  proyectores asociados a estados puros, también dependientes del punto clásico. Como sugiere la expresión, puede tratarse de la descomposición espectral con  $\lambda_k(\xi)$  los autovalores y  $\hat{\pi}_k(\xi)$  los proyectores de los subespacios propios asociados, pero no necesariamente. La condición de convexidad global significa que

$$\int_{M_C} \sum_k \lambda_k(\xi) d\mu_C = 1 \iff \int_{M_C} d\mu_C \text{Tr}[\rho(\xi)] = 1$$

siendo así la descomposición consistente con la normalización de  $\rho$  en el espacio de fases híbrido. Trivialmente, una distribución  $\mathcal{F}$  asociada con  $\rho$  es:

$$\mathcal{F}: \mathcal{P} \subset \mathcal{O} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$A \longmapsto \langle A \rangle = \int_{M_H} A(\xi, \rho_\psi) \left( \sum_k \lambda_k(\xi) \delta(\rho_\psi - \hat{\pi}_k(\xi)) \right) d\mu_H = \int_{M_C} d\mu_C \text{Tr}[\rho(\xi) A(\xi)].$$

Efectivamente,

$$\rho[\mathcal{F}] = \int_{M_Q} d\mu_Q \left( \sum_k \lambda_k(\xi) \delta(\rho_\psi - \hat{\pi}_k(\xi)) \right) \rho_\psi = \sum_k \lambda_k(\xi) \hat{\pi}_k(\xi).$$

En este caso, la no inyectividad se tiene en la elección arbitraria de descomposición de  $\rho(\xi)$  en (4.4), puesto que para una misma matriz densidad híbrida existen varias posibles descomposiciones, una de ellas la espectral. Esta elección se traduce en una distribución distinta, que a su vez definirá una dinámica dependiente de un parámetro, de acuerdo con (4.2). Se puede probar<sup>1</sup> aplicando dicha ecuación que

$$\begin{aligned}\dot{\rho}(\xi) = & \left( -\frac{i}{\hbar} [H(\xi), \rho(\xi)] + \sum_k \lambda_k(\xi) \text{Tr}(\hat{\pi}_k(\xi) \{\xi, H(\xi)\}_C) \hat{\pi}'_k(\xi) \right) + \\ & + \sum_k \text{Tr}(\{\lambda_k(\xi) \hat{\pi}_k(\xi), H(\xi)\}_C) \hat{\pi}_k(\xi).\end{aligned}\quad (4.5)$$

En principio, al aparecer términos en  $\hat{\pi}_k(\xi)$  es una evolución que parece depender de la representación escogida y que por tanto no estará bien definida, pero todavía no lo podemos asegurar (podrían cancelar aquellas contribuciones dependientes de la representación, lo cual es imposible de determinar analizando la ecuación).

También es posible probar que la función de distribución marginal clásica,  $F_C = \text{Tr}[\rho(\xi)]$  evoluciona como

$$\dot{F}_C = \text{Tr}(\{\rho(\xi), H(\xi)\}_C), \quad (4.6)$$

siendo esta evolución independiente de la representación.

**Construcción del contraejemplo.** Llegados a este punto, tomaremos un ejemplo concreto de SHCQ con DE, proponiendo un Hamiltoniano y una matriz densidad híbrida. A continuación, se factorizará esta matriz densidad dependiendo de un parámetro  $\theta$  y aplicando la ecuación (4.5) se calcularán las distintas evoluciones para cada valor de  $\theta$ . Dada la complejidad de los cálculos se ha recurrido al cálculo simbólico (librería `sympy` de Python<sup>2</sup>). Comencemos enunciando el sistema híbrido seleccionado:

- (I) Consideraremos un solo grado de libertad clásico, de modo que  $M_C \equiv \mathbb{R}^2$  y  $\xi \equiv (R, P)$ .
- (II) Consideraremos un sistema cuántico de dos estados. Así, el espacio de proyectores puros se puede identificar con:

$$\mathcal{D}^1(\mathcal{H}) = \{\rho_\psi \mid \rho_\psi \in \text{Herm}(2) = \mathbb{R}\langle\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\rangle, \rho_\psi^2 = \rho_\psi, \text{Tr}(\rho_\psi) = 1\}$$

con  $\{\sigma_i\}_{i=1}^3$  las matrices de Pauli y  $\sigma_0$  la identidad. La forma habitual de describir este espacio en MQ es mediante *la esfera de Bloch* [5]. Aplicando la condición de traza unidad y que  $\rho_\psi^2 = \rho_\psi$  se puede probar que existe una biyección entre  $\mathcal{D}^1(\mathcal{H})$  y  $S^2 = \{x^2 + y^2 + z^2 = 1 \mid x, y, z \in \mathbb{R}\} \subset \mathbb{R}^3$  definiendo las coordenadas  $\{x = \text{Tr}[\sigma_1 \rho_\psi], y = \text{Tr}[\sigma_2 \rho_\psi], z = \text{Tr}[\sigma_3 \rho_\psi]\}$ , que a partir de ahora llamaremos *coordenadas de Bloch*, denotadas  $\mathcal{B}$ . En esta construcción, los puntos  $(0, 0, 1)$  y  $(0, 0, -1)$  se corresponden con los proyectores  $\rho_{|0\rangle}$  y  $\rho_{|1\rangle}$  respectivamente para una cierta base ortonormal  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  del espacio de Hilbert del sistema cuántico de dos estados,  $\mathcal{H} \equiv \mathbb{C}^2$ .

- (III) El Hamiltoniano del sistema se define como  $H \in \mathcal{P}$ ,

$$H(\xi) = H(R, P) = \frac{1}{2}(R^2 + P^2)\mathbb{I}_2 + E_1(R, P)\hat{\pi}_1(R, P) + E_2(R, P)\hat{\pi}_2(R, P)$$

con  $\hat{\pi}_k \in \mathcal{D}^1(\mathcal{H})$  proyectores puros dependientes del punto clásico:  $\hat{\pi}_1(R, P) = (\sin R, 0, \cos R)_{\mathcal{B}}$  y

---

<sup>1</sup>Ver apéndice C.

<sup>2</sup>Véase el anexo D para los detalles técnicos del código.

$\hat{\pi}_2(R, P) = (-\sin R, 0, -\cos R)_B$ . Notemos que por construcción los proyectores son ortogonales, i.e.  $\frac{1}{2}\text{Tr}(\hat{\pi}_1(\xi)\hat{\pi}_2(\xi)) = 0 \forall \xi \in M_C$ . Por último,  $E_k$  son los niveles de energía:

$$E_1(R, P) = \frac{1}{1+R^2} \quad E_2(R, P) = E_1(R, P) + 1 + (0, 1) \cdot R^2$$

- (IV) Se define la matriz densidad híbrida  $\rho(\xi)$  mediante la factorización marginal-condicional del teorema 3.2 como

$$\rho(\xi) = F_C(\xi)\lambda(\xi)\hat{\pi}_1(\xi) + F_C(\xi)(1-\lambda(\xi))\hat{\pi}_2(\xi)$$

con  $\lambda(R, P) = \frac{2}{\pi}\text{atan}(R^2 + P^2)$ ,  $F_C(R, P) = \frac{1}{2\pi}\exp(-R^2 + P^2/2)$  y con proyectores definidos análogamente al punto anterior,  $\hat{\pi}_1(R, P) = (\sin a, 0, \cos a)_B$  y  $\hat{\pi}_2(R, P) = (-\sin a, 0, -\cos a)_B$ , donde  $a = \text{atan}(R^2 + P^2)$ .

- (V) El siguiente paso es factorizar la matriz densidad híbrida en función del parámetro  $\theta \in \mathbb{R}$ . Tal y como se ha construido, la matriz densidad condicionada al punto clásico está escrita en factorización espectral. Para obtener nuestra representación arbitraria partimos de la descomposición marginal-condicional y aplicamos que la arbitrariedad de elección tiene que estar en la parte cuántica (por (4.6) la evolución de  $F_C$  no depende de la representación). Finalmente, es un sencillo problema de geometría sobre la esfera de Bloch hallar, dado un punto interior a la esfera asociado a  $\rho^\xi$ , una descomposición fijando que uno de los proyectores tiene que ser el  $|\theta\rangle\langle\theta| = (\sin\theta, 0, \cos\theta)_B$ .

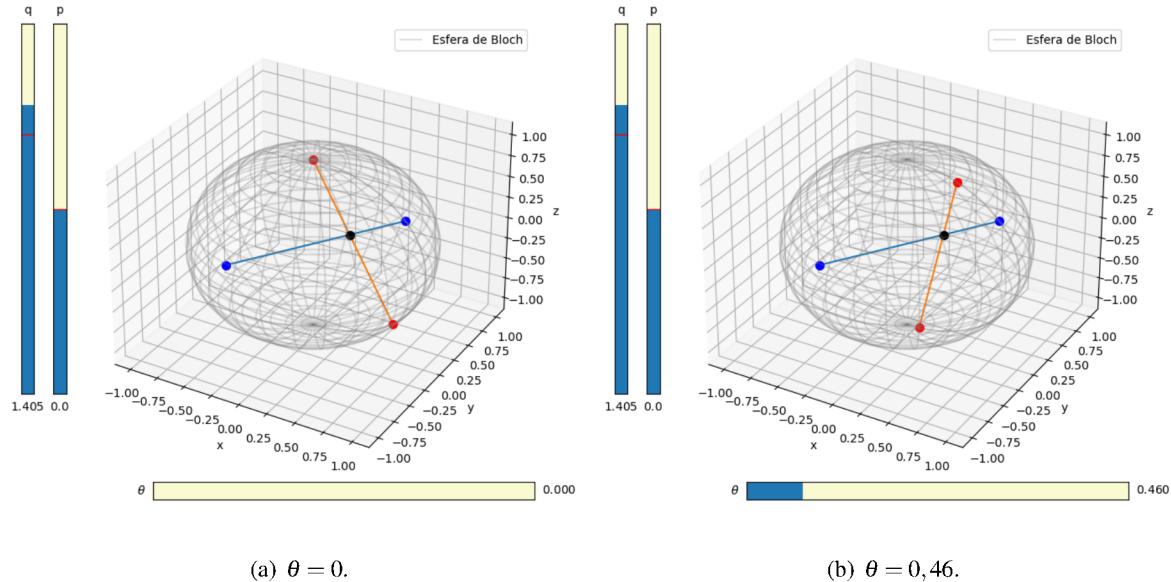


Figura 4.1: esquema de la factorización de  $\rho^\xi$  (negro). En azul, la descomposición espectral. En rojo, la descomposición arbitraria dependiente de  $\theta$ .

- (VI) Por último, tratando mediante cálculo simbólico las expresiones de  $\rho(\xi)$  en todas las factorizaciones que hemos hallado, es posible obtener una fórmula también simbólica para  $\rho^\theta(\xi)$ . En el apéndice D se adjunta el código utilizado, una librería especialmente diseñada para tratar sistemas híbridos de este tipo, incorporando la ecuación (4.5).

**Resultados.** Presentamos aquí los resultados obtenidos para este ejemplo particular. En las siguientes figuras se representan diferencias de las coordenadas de  $\dot{\rho}_\xi$  en la base de matrices de Pauli, entre la descomposición espectral (denotada con superíndice  $s$ ) y la descomposición arbitraria dependiente de  $\theta$ . La variación de las superficies en el eje  $\theta$  indica que la evolución temporal dependerá de la elección inicial de representación, con lo que la dinámica no estará bien definida.

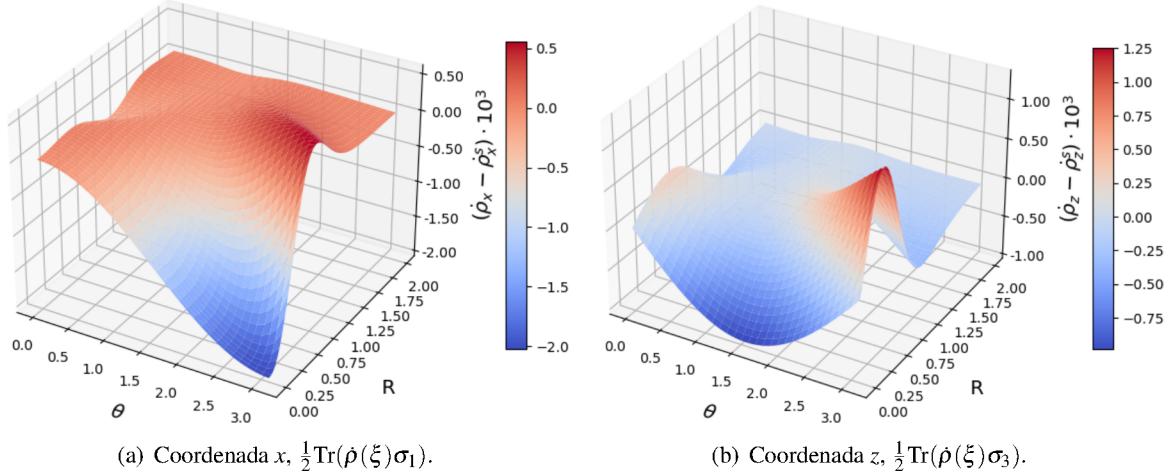


Figura 4.2: diferencia en las componentes  $x$  y  $z$  de  $\dot{\rho}(\xi)$  para distintos valores de  $R$  y  $\theta$ .

La primera coordenada es proporcional a la traza:  $\frac{1}{2}\text{Tr}(\dot{\rho}(\xi)\sigma_0) = \frac{1}{2}\text{Tr}(\dot{\rho}(\xi)\text{Tr}(\dot{\rho}(\xi)))$ . Comprobemos entonces que se verifica (4.6):

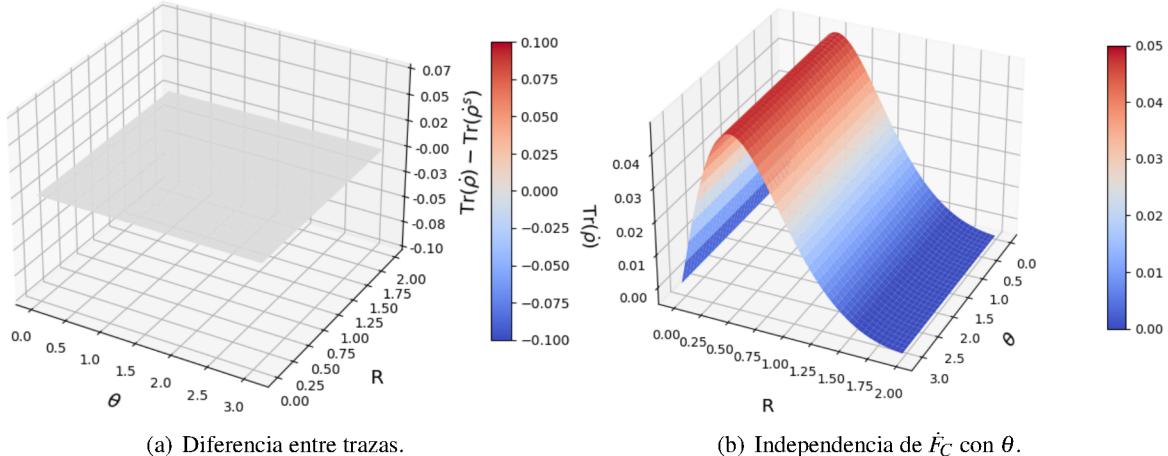


Figura 4.3: tal y como se había predicho analíticamente, la densidad de probabilidad marginal clásica  $F_C$  evoluciona de manera independiente de la descomposición, lo que supone una validación del análisis computacional.

Con esto queda probado el resultado 2, la dinámica sobre los observables no está bien definida en general puesto que depende de una elección arbitraria de parámetro, en este caso el ángulo  $\theta$  de la factorización sobre la esfera de Bloch.  $\square$

### 4.3. Aplicaciones del formalismo de matriz densidad

Incluso si hemos concluido que tenemos una evolución para  $\rho(\xi)$  que introduce dependencia no lineal en los proyectores y que es dependiente de la elección de función de distribución, existen algunos casos en los que puede aplicarse este formalismo. Enunciemos a continuación las propiedades de la evolución de la matriz densidad híbrida.

**Teorema 4.2.** *La evolución en  $\mathfrak{R}$  definida en (4.2) verifica:*

(I) *La densidad de probabilidad marginal clásica  $F_C(\xi) = \text{Tr}[\rho(\xi)]$  evoluciona como en (4.6) de manera independiente de la representación. Esta evolución también se deriva en la ecuación de Liouville clásico cuántica de Aleksandrov-Kapral-Cicotti [10].*

(II) *La traza de la matriz densidad cuántica condicional se conserva para todas las representaciones, i.e.*

$$\frac{d}{dt} \text{Tr}[\rho^\xi] = 0 \quad \forall \xi \in M_C, \forall \mathcal{F} \in \mathcal{O}^*.$$

(III) *La evolución preserva la propiedad de ser autoadjunto de  $\rho(\xi)$  independientemente de la representación:*

$$\dot{\rho}^\dagger(\xi) = \dot{\rho}(\xi) \quad \forall \xi \in M_C, \forall \mathcal{F} \in \mathcal{O}^*.$$

(IV) *La evolución del valor esperado de observables clásicos puros, en la forma  $A(\xi) = f(\xi)\mathbb{I}$   $\forall \xi$ , es independiente de la representación:*

$$\text{Tr}[\dot{\rho}(\xi)f(\xi)\mathbb{I}] = f(\xi)\text{Tr}[\dot{\rho}(\xi)] \quad \forall \xi \in M_C, \forall \mathcal{F} \in \mathcal{O}^*.$$

(V) *La evolución del valor esperado de observables cuánticos puros, en la forma  $O_Q(\xi) = O \in \text{Lin}(\mathcal{H})$   $\forall \xi$ , y de observables que sean función del Hamiltoniano es independiente de la representación. Es consecuencia de la prueba de la proposición 1, al no depender de las coordenadas clásicas el término que introduce la dependencia cuadrática en proyectores desaparece.*

Este teorema asegura que al menos se tienen algunas propiedades esperables para la evolución de una matriz densidad y que además no existe el problema de representación para ciertos tipos de operadores. Sin embargo,

- La evolución de observables híbridos generales es dependiente de la representación. Hemos concluido que la raíz del problema está en que la matriz densidad híbrida solo codifica información de los momentos de la distribución hasta primer orden, mientras que la evolución introduce dependencias en orden cuadrático en proyectores.
- La evolución de la entropía híbrida es dependiente de la representación, al serlo la de  $\rho(\xi)$ .
- La dinámica de Ehrenfest no puede considerarse ni siquiera como candidato para preservar el HCE derivado en la sección 3.2, al no definir una evolución única sobre las matrices densidad y ser por tanto imposible calcular una única derivada de la entropía.

## Capítulo 5

---

### Conclusiones y líneas de trabajo futuro

---

El principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar la estabilidad del HCE bajo la microdinámica de Ehrenfest, condición necesaria para que sea un *ensemble* termodinámico. Las conclusiones fundamentales pueden sintetizarse en dos resultados:

- En la perspectiva de Hamilton, dado que la DE hace evolucionar observables lineales en proyectores en observables que no lo son, la caracterización en términos de matriz densidad de un SHCQ estadístico deja de estar bien definida (proposición 1).
- En la perspectiva de Liouville, si se pretende definir una dinámica sobre las matrices densidad híbridas trasladando la dinámica en funciones de distribución, existe un problema de dependencia en la representación que de nuevo hace que la evolución temporal no esté bien definida (lema 2).

En particular, de los resultados anteriores se sigue que la evolución de la entropía no está bien definida y por lo tanto el *ensemble* canónico híbrido no es un sistema termodinámico bajo la dinámica de Ehrenfest, respondiendo así la cuestión principal del trabajo.

Además, del análisis realizado se ha podido derivar un resultado parcial con posibles aplicaciones: *en el caso de que se quieran estudiar sistemas estadísticos híbridos y se pretenda medir observables clásicos puros, cuánticos puros o funciones de la energía, el formalismo de matriz densidad híbrida no presenta el problema de representación y puede aplicarse para simular la dinámica*. Este resultado puede ser de utilidad especialmente en el campo de dinámica molecular.

Finalmente, como líneas de trabajo futuro en termodinámica híbrida presentamos dos posibles alternativas:

- Puesto que se ha probado que la dinámica de Ehrenfest no deja estable el *ensemble* canónico de equilibrio, una posible línea de trabajo es la construcción de una microdinámica híbrida distinta. Para obtenerla, un punto de partida tal vez sea exigir que cumpla los límites clásico puro y cuántico puro.
- Dado que el problema de representación radica en la falta de información que contiene el operador matriz densidad, una posible solución puede ser proponer un nuevo formalismo que codifique toda la información que contienen las funciones de distribución.

---

## Bibliografía

---

- [1] J. L. ALONSO, A. CASTRO, J. CLEMENTE-GALLARDO, J. C. CUCHÍ, P. ECHEQUE Y F. FALCETO, *Statistics and Nosé formalism for Ehrenfest dynamics*, *J. Phys. A: Math. Theor.* **44**, 395004 (2011), ISSN 1751-8113.
- [2] J. L. ALONSO, C. BOUTHELIER, A. CASTRO, J. CLEMENTE-GALLARDO Y J. A. JOVER-GALTIER, *Entropy and canonical ensemble of hybrid quantum classical systems*, *Phys. Rev. E* **102**, 042118 (2020).
- [3] R. ABRAHAM Y J. E. MARSDEN, *Foundations of Mechanics*, Addison-Wesley. Redwood City, 2nd edition (1987).
- [4] R. BALESU, *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*, New York: John Wiley & Sons, 4 – 41 (1975).
- [5] J. CLEMENTE-GALLARDO, *The Geometrical Formulation of Quantum Mechanics*, *Rev. Real Academia de Ciencias de Zaragoza* **67**, 51 – 103 (2012).
- [6] A. ABEDI, N. T. MAITRA Y E. K. U. GROSS, *Correlated electron-nuclear dynamics: Exact factorization of the molecular wavefunction*, *J. Chem. Phys.* **137** (22), 22A530 (2012).
- [7] F. A. BORNEMANN, P. NETTESHEIM, Y C. SCHÜTTE, *Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics*, *J. Chem. Phys.* **105** (3), 1074 – 1083 (1996).
- [8] D. HARTREE, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24** (1), 89 – 110 (1928).
- [9] A. M. GLEASON, *Measures on the closed subspaces of a Hilbert space*, *J. Math. Mech.* **6**, 885 (1957).
- [10] I. V. ALEKSANDROV, *The statistical dynamics of a system consisting of a classical and a quantum system*, *Z. Naturforsch.* **36a**, 902 (1981).
- [11] N. BURIĆ, D.B. POPOVIĆ, M. RADONJIĆ, S. PRVANOVIC, *Hamiltonian Formulation of Statistical Ensembles and Mixed States of Quantum and Hybrid Systems*, *Found. Phys.* **43** (12), 1459 – 1477 (2013).
- [12] D. MARTÍNEZ, *Formalismo geométrico de la Mecánica Cuántica y sus aplicaciones a modelos moleculares*, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza (2019).
- [13] F. EZQUERRO, *Dinámica y control de sistemas híbridos clásico-cuánticos desde una perspectiva geométrica*, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza (2019).