



Universidad de Zaragoza

Facultad de Ciencias - Dept. Física Teórica

TFG: curso 2013/14

---

## EL FORMALISMO GEOMÉTRICO DE LA MECÁNICA CUÁNTICA Y SUS APLICACIONES

---

Reconstrucción del formalismo de Ehrenfest

---

DIEGO MEDRANO JIMÉNEZ  
Supervisado por J. Clemente-Gallardo  
Grado Física



## RESUMEN

El *Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica* resulta una herramienta muy poderosa que, desde los años setenta, persigue describir tanto sistemas cuánticos como sistemas clásicos bajo un mismo marco matemático. En la primera parte del trabajo veremos cómo, echando mano de la geometría diferencial, traduce las estructuras tensoriales propias de los sistemas clásicos hamiltonianos en elementos con los que describir el espacio de Hilbert de un sistema cuántico, su espacio de observables, la dinámica dada por la ecuación de Schrödinger y la información espectral de cada uno de sus operadores.

De esta forma, conseguida la traducción, se hace evidente la potencialidad del formalismo en aplicaciones como el tratamiento de sistemas mixtos clásico-cuánticos. En la segunda parte del trabajo y mediante la ayuda de este formalismo geométrico conseguiremos una adaptación del modelo de Ehrenfest, que es el que se encarga de esta disciplina, para conseguir una descripción hamiltoniana tanto de la parte clásica como de la parte cuántica del sistema mixto y tratar ambas como si fueran “clásicas”. Mediante este cambio, nos será posible entonces ampliar el modelo para recuperar efectos que antes no contemplaba, como es el de la evolución de la pureza, ingrediente necesario para describir cualquier tipo de decoherencia en el sistema.

Finalmente y con la intención de comprobar la validez de esta ampliación, estudiaremos la evolución de la pureza de diferentes sistemas, en concreto la influencia de la temperatura sobre la pureza de sistemas moleculares, y su parecido con la fenomenología observada. La importancia del *Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica* en la reconstrucción del modelo de Ehrenfest habrá quedado entonces probada.



# Índice

<b>1. FORMULACIÓN GEOMÉTRICA DE LA MECÁNICA CUÁNTICA</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción . . . . .	3
1.2. Formulación geométrica de la Mecánica Cuántica . . . . .	3
1.2.1. Espacio de estados $\mathcal{S}$ . . . . .	4
1.2.2. Espacio de observables $\mathcal{O}$ . . . . .	6
1.2.3. Dinámica . . . . .	8
1.2.4. Espacio complejo proyectivo $\mathcal{P}$ . . . . .	11
1.2.5. La información espectral . . . . .	13
<b>2. EL FORMALISMO DE EHRENFEST</b>	<b>15</b>
2.1. El modelo de Ehrenfest . . . . .	15
2.2. Descripción de la dinámica de Ehrenfest como un sistema hamiltoniano . . . . .	16
2.2.1. Espacio de estados $\mathcal{S}$ . . . . .	17
2.2.2. Espacio de observables $\mathcal{O}$ . . . . .	17
2.2.3. Estructura de Poisson $\{\cdot, \cdot\}$ . . . . .	18
2.2.4. Dinámica . . . . .	19
2.3. Un poquito de Mecánica Estadística . . . . .	20
2.3.1. Densidad de probabilidad y valores promedio . . . . .	21
2.3.2. Distribuciones marginales . . . . .	23
2.4. Evolución de la pureza en sistemas mixtos . . . . .	23
2.4.1. Concepto de pureza en un sistema cuántico . . . . .	23
2.4.2. Matriz densidad . . . . .	24
2.4.3. Conservación de la pureza en sistemas de Ehrenfest no estadísticos . . . . .	25
2.4.4. Pérdida de pureza en sistemas mixtos . . . . .	26
2.4.5. Aplicación: influencia de la temperatura en la pureza de sistemas moleculares . . . . .	30
<b>3. CONCLUSIÓN</b>	<b>39</b>



# 1. FORMULACIÓN GEOMÉTRICA DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

## 1.1. Introducción

Las herramientas matemáticas de que disponemos a la hora de describir sistemas en Mecánica Clásica y en Mecánica Cuántica son completamente diferentes. Mientras que la primera suele recurrir a objetos de la Geometría Diferencial, la segunda suele estar más orientada al Álgebra y al Análisis Funcional, haciendo que la conexión entre ambos formalismos no sea para nada inmediata.

De esta forma, en un empeño por tratar de manera similar ambos tipos de sistemas, se lleva desarrollando desde finales de los años setenta<sup>1</sup> el llamado *Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica*. Lo que pretende es buscar una descripción alternativa de la Mecánica Cuántica, basándose en las estructuras geométricas de la Mecánica Clásica no relativista.

Las propiedades que aparecen y la potencialidad del nuevo formalismo permiten destacar algunas aplicaciones importantes como por ejemplo la

*-Caracterización geométrica del entrelazamiento en campos como Computación Cuántica y Control Cuántico.*

Aunque la aplicación sobre la que nos centraremos (y de la que trata la segunda parte del trabajo) es la

*-Descripción de sistemas mixtos clásico-cuánticos (Formalismo de Ehrenfest) dentro de los campos de Dinámica Molecular y Mecánica Estadística.*

## 1.2. Formulación geométrica de la Mecánica Cuántica

Veamos en primer lugar cuáles son los ingredientes del marco clásico<sup>2</sup> de los que buscaremos su análogo en el cuántico:

- Los estados físicos del sistema están representados por el espacio de fases  $\mathcal{S}$ , el cuál es una variedad real diferenciable que contiene las posiciones y momentos de cada uno de ellos. Además, sobre este espacio existen una serie de estructuras (los fibrados tangente y cotangente, una estructura simpléctica, un corchete de Poisson...) que permiten definir la dinámica y naturaleza del sistema.
- El espacio de observables  $\mathcal{O}$  o magnitudes físicas del sistema son un conjunto de funcionales que actúan sobre los elementos del espacio de fases.

<sup>1</sup>Autores como Kibble [5], Ashtekar and Schilling [4] o Brody [6] entre otros.

<sup>2</sup>Todos los objetos del formalismo geométrico se construyen por comparación con la Mecánica Clásica no Relativista *Hamiltoniana*. Ver apéndice A para un desarrollo más completo de la descripción geométrica hamiltoniana.

- Así el proceso de medida puede darse mediante el “pairing”  $\mathcal{O} \times \mathcal{S} \rightarrow \mathbb{R}$ , que asocia un valor real para una magnitud determinada a un estado dado.
- La dinámica viene definida a partir de un conjunto de ecuaciones diferenciales, conocidas como *ecuaciones de Hamilton*, que desde el punto de vista geométrico corresponde con las curvas integrales de un campo vectorial hamiltoniano<sup>3</sup>.

Por simplicidad, la construcción la haremos sólo sobre la imagen de Schrödinger y para estados puros, aunque la de Heisenberg y los estados mixtos admitan también una geometrización.

### 1.2.1. Espacio de estados $\mathcal{S}$

El espacio de estados de un sistema cuántico se identifica con el espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Si tenemos una base de dimensión  $n^4$ ,  $\{|e_k\rangle\}$ , el estado  $|\psi\rangle$  podrá escribirse como

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^n \psi_k |e_k\rangle \quad \mathcal{H} \sim \mathbb{C}^n$$

De esta forma, la variedad real diferenciable  $M_Q$  que buscamos la podemos construir a partir de estas coordenadas y su realificación  $\psi_k \rightarrow \psi_k^R + i\psi_k^I$ .

$$\{\psi_1, \dots, \psi_n\} \in \mathcal{H} \sim \mathbb{C}^n \quad \mapsto \quad \{\psi_1^R, \dots, \psi_n^R, \psi_1^I, \dots, \psi_n^I\} \equiv \{\Psi_R, \Psi_I\} \in \mathcal{H}_{\mathbb{R}} \sim \mathbb{R}^{2n}$$

Por comparación con el espacio de fases, a estas coordenadas se les suele denominar como  $\psi_k^R \equiv q^k$  y  $\psi_k^I \equiv p_k$  aunque no sean posiciones ni momentos.

Como el espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  es un espacio vectorial, se puede hacer la asociación  $T\mathcal{H} \sim \mathcal{H} \times \mathcal{H}$ , en el sentido de que cada espacio tangente  $T_{\phi}\mathcal{H}$  en el punto  $\phi$  se identifique con el propio  $\mathcal{H}$ .

El resto de estructuras algebraicas de  $\mathcal{H}$  deberán traducirse en campos tensoriales sobre  $M_Q$ .

- La estructura compleja por ejemplo, se describe como el tensor  $J$  que actúa de la siguiente manera:

$$J : M_Q \rightarrow M_Q \quad J(\Psi_R, \Psi_I) = (-\Psi_I, \Psi_R)$$

Es inmediato comprobar que  $J^2 = -\mathbb{I}$ , por lo que se trata del análogo a la unidad imaginaria  $i$  del espacio de Hilbert<sup>5</sup>.

<sup>3</sup>Campo vectorial asociado al *hamiltoniano* del sistema y que puede escribirse como  $X_H = \{H, \cdot\}$ .

<sup>4</sup>Nos centraremos en sistemas de dimensión finita, en cuanto a que los de dimensión infinita plantean problemas a la hora de definir la variedad diferenciable correspondiente.

<sup>5</sup>Véase referencia [1]: capítulo 8.

- Así, y siendo una de las propiedades más importantes del espacio de Hilbert, la estructura lineal en  $M_Q$  queda codificada mediante el campo vectorial:

$$\Delta : M_Q \rightarrow TM_Q \quad \psi \rightarrow (\psi, \psi)$$

A este campo se le llama campo de dilataciones, y lo veremos más adelante cuando definamos el espacio complejo proyectivo  $\mathcal{P}$  correspondiente a  $M_Q$ .

Sea

$$X_\psi : M_Q \rightarrow TM_Q \quad \phi \rightarrow (\phi, \psi)$$

el campo vectorial constante que asocia a todos los puntos  $\phi \in M_Q$  el mismo estado  $\psi \in TM_Q$ .

- La estructura hermítica del espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  queda también traducida por un tensor hermítico  $h$  tal que:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = h(X_{\psi_1}, X_{\psi_2})(\phi) \quad \forall \phi$$

Puesto que en las coordenadas realificadas, el producto hermítico  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  con  $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}$  es

$$\langle (\Psi_1^R, \Psi_1^I) | (\Psi_2^R, \Psi_2^I) \rangle = (\langle \Psi_1^R, \Psi_2^R \rangle + \langle \Psi_1^I, \Psi_2^I \rangle) + i (\langle \Psi_1^R, \Psi_2^I \rangle - \langle \Psi_1^I, \Psi_2^R \rangle)^6$$

con  $(\Psi_1^R, \Psi_1^I), (\Psi_2^R, \Psi_2^I) \in \mathbb{R}^{2n}$ , entonces se puede escribir:

$$h(X_{\psi_1}, X_{\psi_2}) = g(X_{\psi_1}, X_{\psi_2}) + i\omega(X_{\psi_1}, X_{\psi_2})$$

donde evidentemente  $g$  se trata de un tensor simétrico y  $\omega$  es un tensor antisimétrico, ambos 2 veces covariantes. El tensor simétrico  $g$  es una forma bilineal no degenerada que además es definida positiva. Por ello, podemos decir que el par  $(M_Q, g)$  define una estructura Riemanniana. Igualmente, el tensor antisimétrico  $\omega$  es una forma bilineal no degenerada y que además es exacta, lo que permite definir el par  $(M_Q, \omega)$  como una variedad simpléctica exacta<sup>7</sup>.

De forma muy descriptiva, la estructura riemanniana sería la que nos permite medir distancias entre los elementos de nuestro espacio, y la estructura simpléctica, la que permite medir áreas orientadas entre vectores del espacio.

En su conjunto, la terna  $(g, \omega, J)$  permite definir una estructura de Kähler y es ésta la que convierte a su vez  $(M_Q, (g, \omega, J))$  en una variedad Kähler. La relación entre ellas se puede deducir fácilmente de las propiedades del producto hermítico:

$$\langle \psi_1 | i\psi_2 \rangle = i\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad \langle i\psi_1 | \psi_2 \rangle = -i\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

<sup>6</sup> $\langle \cdot, \cdot \rangle$  denota el producto escalar euclídeo.

<sup>7</sup>Ver apéndice B: B.20.

$$g(X_{\psi_1}, X_{\psi_2}) = \omega(X_{\psi_1}, JX_{\psi_2}) \quad \omega(X_{\psi_1}, X_{\psi_2}) = g(JX_{\psi_1}, X_{\psi_2})$$

Por último, si tenemos en cuenta la coordinación del espacio de fases  $\psi \mapsto (q^k(\psi), p_k(\psi))$ , las estructuras tensoriales presentadas tomarán la forma

$$\begin{aligned} h &= d\bar{\psi}_k \otimes d\psi_k = (dq^k - idp_k) \otimes (dq^k + idp_k) = \\ &= dq^k \otimes dq^k + dp_k \otimes dp_k + i(dq^k \otimes dp_k - dp_k \otimes dq^k) \end{aligned}$$

$$g = dq^k \otimes dq^k + dp_k \otimes dp_k \quad \omega = dq^k \wedge dp_k$$

y también

$$J = \frac{\partial}{\partial p_k} \otimes dq^k - \frac{\partial}{\partial q_k} \otimes dp_k$$

lo que nos demuestra, viendo la forma de la forma simpléctica, que  $(q^k, p_k)$ <sup>8</sup> son coordenadas de Darboux.

También es interesante considerar la versión contravariante de los tensores  $g$  y  $\omega$  ya que nos permitirán definir los análogos del conmutador y el anticomutador en el espacio de observables  $\mathcal{O}$ .

$$\begin{aligned} G &= \frac{\partial}{\partial q^k} \otimes \frac{\partial}{\partial q^k} + \frac{\partial}{\partial p_k} \otimes \frac{\partial}{\partial p_k} \\ \Omega &= \frac{\partial}{\partial q^k} \wedge \frac{\partial}{\partial p_k} \end{aligned}$$

Con esto ya hemos reformulado nuestro primer ingrediente:

$\mathcal{S} : (\mathcal{H}, \langle \cdot | \cdot \rangle) \longmapsto (M_Q, (g, \omega, J))$

Vemos en comparación con la Mecánica Clásica (donde el espacio de estados se define sólo con una variedad diferenciable y una estructura simpléctica) que aparecen dos elementos nuevos: los tensores  $g$  y  $J$ ; y que además la variedad queda cubierta por una sola carta global.

### 1.2.2. Espacio de observables $\mathcal{O}$

Los observables dentro del espacio de Hilbert son operadores lineales y hermíticos. Al tratarse de operadores autoadjuntos, sus autovalores son siempre reales y por tanto también su valor esperado. Así, en analogía con el marco clásico (donde las magnitudes físicas son funciones reales sobre el espacio de estados), estos observables se pueden traducir como:

$$End(\mathcal{H}) \rightarrow \mathcal{F}(M_Q) \quad A \mapsto f_A(\psi) = \frac{1}{2} \langle \psi | A \psi \rangle$$

---

<sup>8</sup>Ver Teorema de Darboux en el apéndice B: B.22-B.23.

En el caso de que los operadores no fueran hermíticos, las funciones serían complejas y además no tendrían para nosotros ningún significado físico. Distinguimos así entre  $\mathcal{F}(M_Q)$  y  $\mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q)$  como los conjuntos de todas las funciones cuadráticas posibles y las funciones cuadráticas<sup>9</sup> reales asociadas a observables ( $\mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q) \subset \mathcal{F}(M_Q)$ ).

Una vez identificadas las magnitudes, lo propio sería traducir también las estructuras algebraicas del espacio de operadores lineales como pueden ser el producto asociativo, el conmutador o el anticonmutador. Para operadores  $A, B \in End(\mathcal{H})$ :

■ **Producto asociativo:**

$$\cdot : End(\mathcal{H}) \times End(\mathcal{H}) \rightarrow End(\mathcal{H}) \quad (A, B) \mapsto AB$$

■ **Anticonmutador:**

$$[\cdot, \cdot]_+ : End(\mathcal{H}) \times End(\mathcal{H}) \rightarrow End(\mathcal{H}) \quad (A, B) \mapsto [A, B]_+ = AB + BA$$

Se puede comprobar que  $(End(\mathcal{H}), [\cdot, \cdot]_+)$  definen una estructura de *álgebra de Jordan*<sup>10</sup>.

■ **Comutador:**

$$[\cdot, \cdot] : End(\mathcal{H}) \times End(\mathcal{H}) \rightarrow End(\mathcal{H}) \quad (A, B) \mapsto [A, B] = -i(AB - BA)$$

Se puede comprobar que  $(End(\mathcal{H}), [\cdot, \cdot])$  definen una estructura de *álgebra de Lie*<sup>11</sup>.

Notar que hemos definido estas estructuras sobre el espacio de endomorfismos  $End(\mathcal{H})$  y no sobre el de operadores hermíticos porque, aunque el conmutador y el anticonmutador sí lo sean, el producto asociativo no sería una operación interna<sup>12</sup>.

De esta forma, para traducir estas estructuras sobre el espacio de funciones  $\mathcal{F}(M_Q)$ , podemos echar mano directamente de los tensores  $G$  y  $\Omega$  ya definidos, ya que resulta que<sup>13</sup>:

$$\{f_A, f_B\}_+ := f_{[A, B]_+} = G(df_A, df_B) \quad \{f_A, f_B\} := f_{[A, B]} = \Omega(df_A, df_B)$$

donde  $df_A, df_B$  son 1-formas sobre  $M_Q$ .

Una vez definidas estas estructuras  $\{\cdot, \cdot\}_+, \{\cdot, \cdot\}$ , que llamaremos corchetes de Jordan y de Poisson respectivamente, es sencillo ver que para el producto asociativo se tiene que

<sup>9</sup>Notar que una transformación no cuadrática es puramente geométrica y no tiene por qué poseer significado físico.

<sup>10</sup>Ver apéndice B: B.18.

<sup>11</sup>Precisamente por ello se introduce la unidad imaginaria  $i$  en el conmutador. Ver apéndice B: B.17.

<sup>12</sup>El producto de dos matrices hermíticas no es, en general, hermítico.

<sup>13</sup>Véase [7]: p.62.

$$AB = \frac{1}{2} (AB + BA) + \frac{1}{2} (AB - BA) = \frac{1}{2} [A, B]_+ + \frac{i}{2} [A, B]$$

y entonces la traducción resulta ser

$$f_A * f_B := f_{AB} = \frac{1}{2} \{f_A, f_B\}_+ + \frac{i}{2} \{f_A, f_B\}$$

Por último simplemente destacar que, al tratarse de un álgebra de Lie-Jordan, los corchetes satisfacen:

$$\{f_A, \{f_B, f_C\}_+\} = \{\{f_A, f_B\}, f_C\}_+ + \{f_B, \{f_A, f_C\}\}_+$$

$$\{\{f_A, f_B\}_+, f_C\}_+ - \{f_A, \{f_B, f_C\}_+\}_+ = \{f_B, \{f_C, f_A\}\}$$

En resumen, nuestra geometrización ya cuenta con los siguientes ingredientes:

$$\boxed{\mathcal{S} : (\mathcal{H}, \langle \cdot | \cdot \rangle) \longmapsto (M_Q, (g, \omega, J))}$$

$$\boxed{\mathcal{O} : (\text{End}(\mathcal{H}) \text{ hermíticos}, [\cdot, \cdot]_+, [\cdot, \cdot]) \longmapsto (\mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q), \{\cdot, \cdot\}_+, \{\cdot, \cdot\})}$$

### 1.2.3. Dinámica

La evolución de un **sistema hamiltoniano** en Mecánica Clásica<sup>14</sup> viene dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}^k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q^k}$$

que se corresponden desde un punto de vista geométrico con las curvas integrales del campo vectorial definido como

$$X_H = \{H, \cdot\}$$

y que en coordenadas canónicas<sup>15</sup> toma la forma

$$X_H = \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i} - \frac{\partial H}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i}$$

La función  $H$  es lo que se conoce como hamiltoniano del sistema, y el corchete de Poisson  $\{\cdot, \cdot\}$  es el que define la estructura de Poisson en el espacio de observables.<sup>16</sup>

Ahora bien, en el marco cuántico, puesto que  $H$  (que está definido sobre  $\mathcal{H}$ ) es un operador hermítico y se le puede asociar la función  $f_H(\psi) = \frac{1}{2} \langle \psi | H \psi \rangle$ , podríamos tratar de ver si el análogo

$$X_{f_H} = \Omega(df_H, \cdot)$$

<sup>14</sup>Ver apéndice A para una descripción geométrica de la mecánica hamiltoniana.

<sup>15</sup>Ver apéndice B: B.23.

<sup>16</sup>Ver apéndice B: B.19.

nos define la dinámica del sistema, convirtiéndolo también así en un **sistema hamiltoniano**.

Sea  $H : \mathbb{C}^n \rightarrow \mathbb{C}^n$  el hamiltoniano definido sobre  $\mathcal{H}$  y sea

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}$$

su forma matricial. Consideremos su realificación  $H_{\mathbb{R}} = M_Q \rightarrow M_Q$  de manera que

$$H_{\mathbb{R}} = \begin{pmatrix} H_{q^1 q^1} & \cdots & H_{q^1 q^n} & H_{q^1 p_1} & \cdots & H_{q^1 p_n} \\ H_{q^2 q^1} & \cdots & H_{q^2 q^n} & H_{q^2 p_1} & \cdots & H_{q^2 p_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{p_n q^1} & \cdots & H_{p_n q^n} & H_{p_n p_1} & \cdots & H_{p_n p_n} \end{pmatrix}$$

Es evidente que esta matriz  $H_{\mathbb{R}}$  será simétrica puesto que  $H$  era hermítica y entonces

$$H_{q^k q^k} = H_k k = H_{p_k p_k}$$

$$H_{q^k p_k} = 0 = H_{p_k q^k}$$

$$H_{q^j q^k} = \operatorname{Re}(H_{jk}) = H_{p_j p_k}$$

$$H_{q^j p_k} = -\operatorname{Im}(H_{jk}) = -H_{p_j q^k}$$

La función  $f_H \in \mathcal{F}(M_Q)$  asociada será

$$f_H = \frac{1}{2} (q^1 \ \cdots \ q^n \ \ p_1 \ \cdots \ p_n) \begin{pmatrix} H_{q^1 q^1} & \cdots & H_{q^1 q^n} & H_{q^1 p_1} & \cdots & H_{q^1 p_n} \\ H_{q^2 q^1} & \cdots & H_{q^2 q^n} & H_{q^2 p_1} & \cdots & H_{q^2 p_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{p_n q^1} & \cdots & H_{p_n q^n} & H_{p_n p_1} & \cdots & H_{p_n p_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^1 \\ \vdots \\ q^n \\ p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$$

Y entonces el campo vectorial  $X_{f_H}$  tomará la forma:

$$X_{f_H} = \Omega(df_H, \cdot) = \{f_H, \cdot\} = \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial f_H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q^k} - \frac{\partial f_H}{\partial q^k} \frac{\partial}{\partial p_k} \right)$$

Si calculamos las curvas integrales nos daremos cuenta en seguida que

$$\begin{aligned}
\dot{q}^1 &= H_{p_1 q^1} q^1 + \dots + H_{p_1 q^n} q^n + H_{p_1 p_1} p_1 + \dots + H_{p_1 p_n} p_n \\
&\vdots \\
\dot{q}^n &= H_{p_n q^1} q^1 + \dots + H_{p_n q^n} q^n + H_{p_n p_1} p_1 + \dots + H_{p_n p_n} p_n \\
\dot{p}_1 &= -(H_{q^1 q^1} q^1 + \dots + H_{q^1 q^n} q^n + H_{q^1 p_1} p_1 + \dots + H_{q^1 p_n} p_n) \\
&\vdots \\
\dot{p}_n &= -(H_{q^n q^1} q^1 + \dots + H_{q^n q^n} q^n + H_{q^n p_1} p_1 + \dots + H_{q^n p_n} p_n)
\end{aligned}$$

que se puede escribir en forma matricial como

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} q^1 \\ \vdots \\ q^n \\ p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix} = -\mathbf{J} \begin{pmatrix} H_{q^1 q^1} & \dots & H_{q^1 q^n} & H_{q^1 p_1} & \dots & H_{q^1 p_n} \\ H_{q^2 q^1} & \dots & H_{q^2 q^n} & H_{q^2 p_1} & \dots & H_{q^2 p_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{p_n q^1} & \dots & H_{p_n q^n} & H_{p_n p_1} & \dots & H_{p_n p_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^1 \\ \vdots \\ q^n \\ p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$$

donde<sup>17</sup>

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_n \\ \mathbb{I}_n & 0 \end{pmatrix}$$

o equivalentemente

$$\dot{\psi}(\vec{q}, \vec{p}) = -\mathbf{J} H_{\mathbb{R}} \psi(\vec{q}, \vec{p})$$

expresión que se corresponde a la perfección con la ecuación de Schrödinger.

$$|\dot{\psi}\rangle = -iH|\psi\rangle \quad (\hbar = 1)$$

Como conclusión podemos decir entonces que la ecuación de Schrödinger nos define la dinámica a través de un campo hamiltoniano  $X_{f_H}$  sobre  $M_Q$ . Además, se puede demostrar que este campo conserva tanto la estructura riemanniana<sup>18</sup> ( $\mathcal{L}_{X_{f_H}} g = 0$ )<sup>19</sup> como la simpléctica ( $\mathcal{L}_{X_{f_H}} \omega = 0$ ), lo que implica que se conserva también la unitariedad.

Hasta ahora llevamos:

$$\boxed{\mathcal{S} : (\mathcal{H}, \langle \cdot | \cdot \rangle) \longmapsto (M_Q, (g, \omega, J))}$$

$$\boxed{\mathcal{O} : (End(\mathcal{H}) \text{ hermíticos}, [\cdot, \cdot]_+, [\cdot, \cdot]) \longmapsto (\mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q), \{\cdot, \cdot\}_+, \{\cdot, \cdot\})}$$

$$\boxed{\text{Dinámica : } df_H = \omega(X_{f_H}, \cdot)}$$

<sup>17</sup>Notar que esta es la expresión matricial del tensor  $J$  que nos definía la estructura compleja sobre  $M_Q$ . Véase [1]: pp.337,338.

<sup>18</sup>Se les da el nombre de *campos de Killing*.

<sup>19</sup>Ver apéndice B: B.14.

### 1.2.4. Espacio complejo proyectivo $\mathcal{P}$

Por el momento se ha hecho una construcción sobre  $M_Q$  sin tener en cuenta un hecho importante, y es que los estados físicos que difieren tanto en módulo como en una fase global son equivalentes. Sobre el espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  corresponde a aquellos puntos relacionados por un número complejo no nulo.

$$\psi \sim \psi' \Leftrightarrow \psi' = \lambda\psi \quad \lambda \in \mathbb{C}_0 = \mathbb{C} - \{0\}$$

De esta forma, sobre la variedad  $M_Q$  se pueden considerar los siguientes campos vectoriales:

- Generador infinitesimal de la transformación del cambio de módulo:

$$\Delta = q^k \frac{\partial}{\partial q^k} + p_k \frac{\partial}{\partial p_k} = r_k \frac{\partial}{\partial r_k}$$

Se conoce con el nombre de *Campo de dilataciones*.

- Generador infinitesimal de la transformación del cambio de fase global:

$$\Gamma = p_k \frac{\partial}{\partial q^k} - q^k \frac{\partial}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial \theta_k}$$

El cambio a coordinación polar  $(q^k, p_k) \leftrightarrow (r_k, \theta_k)$  se muestra para evidenciar el significado físico de estos objetos. Se puede decir entonces que ambos dos son los generadores infinitesimales correspondientes a la acción  $\mathbb{C}^*$  sobre  $\mathcal{H}$ .

Una propiedad importante de estos campos es que comutan  $[\Delta, \Gamma] = 0$ . Es sencillo de comprobar ya que, viendo las expresiones de arriba, resulta que  $\Gamma = J(\Delta)$ . Así, las curvas integrales de  $\Delta$  recorrerán aquellos estados equivalentes en  $M_Q$  que tengan una misma fase global pero difieran en módulo; mientras que las de  $\Gamma$ , lo harán sobre los estados equivalentes de igual módulo y distinta fase.

Considerando entonces en cada punto de  $M_Q$  el subespacio generado por  $\Delta$  y  $\Gamma$ , tendremos lo que se conoce como una *foliación*. Cada "hoja" es una clase de equivalencia<sup>20</sup> en el espacio de estados  $M_Q$  de dimensión 2; y el espacio del conjunto de "hojas" es lo que llamaremos *Espacio complejo proyectivo*  $\mathcal{P}$ .

Si denotamos sus elementos como  $[\psi]$  tendremos que

$$\mathcal{P} \ni [\psi] := \pi(\psi) \quad \psi \in M_Q$$

donde  $\pi$  es el proyector definido como  $\pi : M_Q \rightarrow \mathcal{P}$ .

Por ello, desde un punto de vista más físico, es el que mejor describe el espacio de estados puros de un sistema cuántico.

---

<sup>20</sup>Órbitas de un punto de  $\mathcal{H}$  bajo la acción de  $\mathbb{C}^*$ .

Para el resto de estructuras, también es posible la proyección. Recordar que las funciones definidas en el espacio de observables son

$$f_A(\psi) = \frac{1}{2}\langle\psi|A\psi\rangle$$

Para que correspondan con magnitudes físicas reales, es necesario que sean invariantes a lo largo de cada una de las "hojas" de  $M_Q$ . Es así como se definen las funciones  $e_A(\psi)$ <sup>21</sup>:

$$e_A(\psi) = \frac{\langle\psi|A\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad \Rightarrow \quad \Delta(de_A) = \Gamma(de_A) = 0$$

Ahora sí, estas funciones están en correspondencia 1 – 1 con las del espacio proyectivo  $\mathcal{P}$ . Cabe destacar que dejan de ser cuadráticas, aunque es perfectamente normal en cuanto a que  $\mathcal{P}$  ha perdido su estructura lineal pasando a ser simplemente una variedad diferencial.

Para las estructuras riemanniana  $G$  y de Poisson  $\Omega$ <sup>22</sup>, esta proyección a través de  $\pi_* : T^{(2,0)}M_Q \rightarrow T^{(2,0)}\mathcal{P}$ <sup>23</sup> se hace sin embargo imposible, ya que son derivaciones de grado -2, y no se mantienen constantes a lo largo las "hojas" ( $\mathcal{L}_\Delta G = -2G, \mathcal{L}_\Delta \Omega = -2\Omega$ ). Es así como se deben reescalar con un factor de grado 2, por ejemplo a través de la norma del estado  $\psi$ :

$$\{e_A, e_B\}_{+\mathcal{P}} := G_{\mathcal{P}}(de_A, de_B) = \langle\psi|\psi\rangle\{e_A, e_B\}_+$$

$$\{e_A, e_B\}_{\mathcal{P}} := \Omega_{\mathcal{P}}(de_A, de_B) = \langle\psi|\psi\rangle\{e_A, e_B\}$$

Cabe destacar aquí también que la estructura simpléctica en  $\mathcal{P}$  deja de ser exacta, lo que imposibilita definir una campo globalmente hamiltoniano que nos describa la dinámica del sistema. Es por esto y por la pérdida de la estructura lineal por lo que se utiliza preferiblemente  $M_Q$ ,  $\mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q)$ ,  $G$  y  $\Omega$  como herramientas de cálculo.

Sin embargo, desde que  $\Delta(de_A) = \Gamma(de_A) = 0 \quad \forall e_A \in \mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q)$ , suponer que definimos los tensores  $G_{\mathcal{P}}$  y  $\Omega_{\mathcal{P}}$  como:

$$G_{\mathcal{P}} = \langle\psi|\psi\rangle G - \Gamma \otimes \Gamma - \Delta \otimes \Delta$$

$$\Omega_{\mathcal{P}} = \langle\psi|\psi\rangle \Omega - \Gamma \otimes \Delta - \Delta \otimes \Gamma$$

Se puede comprobar<sup>24</sup> que la acción de  $G_{\mathcal{P}}$  sobre el conjunto de funciones proyectables corresponde a

$$G_{\mathcal{P}}(de_A, de_B) = e_{[A,B]} - e_A \cdot e_B$$

lo que implica que si  $A = B$ , entonces

<sup>21</sup>Correspondientes al valor medio del operador  $A$ .

<sup>22</sup>No probamos con  $g$  y  $\omega$  ya que la proyección a través de  $\pi^* : T^{(0,2)}\mathcal{P} \rightarrow T^{(0,2)}M_Q$  lleva el sentido contrario.

<sup>23</sup>Ver apéndice B: B.10-B.11.

<sup>24</sup>Véase [7]:pp.65,66.

$$G_{\mathcal{P}}(de_A, de_A) = e_{A^2} - e_A^2$$

Es así como el espacio proyectivo nos ha permitido descubrir una de las muchas propiedades del formalismo geométrico: que  $G_{\mathcal{P}}$  está directamente relacionado con las relaciones de indeterminación.

Por último, para la dinámica, se debe considerar el campo vectorial  $X_{e_H} = \Omega_{\mathcal{P}}(de_H, \cdot)$ .

### 1.2.5. La información espectral

La forma de recuperar la información espectral de los observables  $A$  sobre el espacio de Hilbert es a través de las funciones valor esperado asociadas  $e_A(\psi)$ .

$$A \mapsto e_A(\psi) = \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

De esta forma:

- Los autovectores son los puntos críticos de  $e_A(\psi)$ :

$$de_A(\psi_a) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi_a \text{ autovector de } A$$

- Los autovalores se recuperan al evaluar la función  $e_A(\psi_a)$ .

Los posibles resultados de una medida se convierten así en los posibles valores extremos de las funciones  $e_A$ .

Hasta aquí se han presentado los principales ingredientes del formalismo geométrico de la Mecánica Cuántica. Para la imagen de Heisenberg, donde básicamente el espacio de estados  $\mathcal{S}$  lo forman las funciones  $\mathcal{F}(M_Q)$ , habría que hacer un nuevo traslado de estructuras<sup>25</sup>.

En conclusión, acabamos de encontrar una manera de describir sistemas cuánticos como simples sistemas hamiltonianos, con una estructura similar a la del marco clásico. Las ventajas y facilidades obtenidas con el nuevo formalismo son varias, entre otras, la que se presentará a continuación:

- Tratamiento de sistemas mixtos clásico-cuánticos: modelo de Ehrenfest.*

---

<sup>25</sup>Véase referencia [8] para una descripción más completa.



## 2. EL FORMALISMO DE EHRENFEST

En el mundo cuántico, la principal herramienta que nos permite describir el comportamiento de cualquier sistema así como sus propiedades es la ecuación de Schrödinger<sup>26</sup>. Sin embargo, utilizarla de manera directa se hace en la mayoría de las situaciones imposible, siendo necesario recurrir a aproximaciones o simplificaciones del sistema.

Fijémonos por ejemplo en el átomo de hidrógeno. La resolución de su función de onda mediante la ecuación de Schrödinger para un potencial central es exacta. No obstante, para obtener su estructura fina, se nos hace necesario recurrir a la teoría perturbativa y a una serie de aproximaciones. De la misma forma, el átomo de helio y el resto de átomos multielectrónicos tampoco pueden resolverse analíticamente mediante la ecuación de Schrödinger.

Así, una de las aproximaciones más utilizadas para reducir el problema es llevar parte del sistema cuántico de estudio<sup>27</sup> a su límite clásico. Es lo que se conoce como *Mixed quantum-classical dynamical models MQCD*. En un sistema cuántico molecular, sería por ejemplo considerar los núcleos átomicos y los electrones más internos como partículas clásicas y dejar la capa de electrones más externa como un subsistema cuántico, dando lugar a un sistema completo mixto.

El modelo de Ehrenfest es de esta forma el formalismo por excelencia de los sistemas mixtos clásico-cuánticos. Es más, muchos de los modelos utilizados para dinámica molecular derivan directamente del de Ehrenfest (i.e. modelo de Born-Oppenheimer)<sup>28</sup>.

### 2.1. El modelo de Ehrenfest

Veamos por ejemplo el sistema cuántico molecular mencionado anteriormente, formado por núcleos y electrones internos (N), y electrones externos (e). El hamiltoniano (sobre el espacio de funciones de onda  $\mathcal{H}_N \otimes \mathcal{H}_e$ ) del sistema cuántico completo se podría escribir de la forma:

$$\begin{aligned}\hat{H} &:= -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 - \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{J < K} \frac{Z_J Z_K}{|\vec{R}_J - \vec{R}_K|} - \sum_{j < k} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} - \sum_{J, j} \frac{Z_J}{|\vec{R}_J - \vec{r}_j|} \right) \\ &=: -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 - \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2} \nabla_j^2 + V_{N-e}(\vec{r}, \vec{R}) \\ &=: -\hbar^2 \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + H_e(\vec{r}, \vec{R})\end{aligned}$$

donde  $M_J$  y  $Z_J$  son la masa y la carga del núcleo  $J$  en unidades de los del electrón y donde se ha definido un potencial de interacción  $V_{N-e}(\vec{r}, \vec{R})$  y un hamiltoniano electrónico  $H_e(\vec{r}, \vec{R})$ .

Para comenzar la aproximación, en primer lugar se debe separar la función de ondas del sistema completo en otras dos acopladas  $\Psi = \Psi_N \otimes \Psi_e$ <sup>29</sup>; y a continuación llevar la nuclear

<sup>26</sup>Evidentemente en lo que a estados puros se refiere.

<sup>27</sup>La que tenga una evolución en sus grados de libertad mucho más lenta.

<sup>28</sup>Véase referencia [10].

<sup>29</sup>Conocido como *Time-dependent self-consistent model*.

a su límite clásico<sup>30</sup>, lo que conlleva además a la pérdida del posible entrelazamiento entre las dos. Tendremos así un sistema descrito por las posiciones  $\vec{R}_J$  de los núcleos y por la función de ondas  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  de la nube electrónica. Las ecuaciones de Ehrenfest surgen directamente<sup>31</sup>:

$$M_J \ddot{\vec{R}}_J = -\langle \psi | \nabla_J H_e(\vec{r}, \vec{R}) | \psi \rangle$$

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

O si se le quiere dar una descripción más “hamiltoniana”, se puede definir la función

$$H(\vec{R}, \vec{P}) = \sum_J \frac{\vec{P}_J^2}{2M_J} + \langle \psi | H_e(\vec{r}, \vec{R}) | \psi \rangle$$

que deja el sistema como

$$\dot{\vec{R}}_J = \frac{\vec{P}_J}{M_J}$$

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

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

Notar que **la linealidad de la parte cuántica desaparece**. Este sería el primer paso a la hora de crear un modelo MQCD. Sin embargo, aunque aparentemente estas ecuaciones tomen la forma de las ecuaciones de Hamilton<sup>32</sup>, todavía no se puede hablar de sistema hamiltoniano pues faltan los ingredientes principales, a saber:

- Variedad diferencial que haga las veces de espacio de fases  $\mathcal{S}$ .
- Estructura simpléctica que nos defina un *corchete de Poisson*  $\{\cdot, \cdot\}$  sobre  $\mathcal{S}$ .
- Una función  $f_H \in C^\infty(\mathcal{S})$  que haga las veces de función hamiltoniana.
- Dar una estructura hamiltoniana a la ecuación de Schrödinger electrónica.

Enfrentaremos ese problema en la sección siguiente.

## 2.2. Descripción de la dinámica de Ehrenfest como un sistema hamiltoniano

Gracias al *Formalismo geométrico de la Mecánica Cuántica*, hemos conseguido dar una descripción análoga tanto a sistemas clásicos<sup>33</sup> como cuánticos. De esta forma, la posibilidad de juntar ambos y describir un sistema mixto se hace inmediata.

<sup>30</sup>Conocido también como *Short-wave asymptotics method*.

<sup>31</sup>Para un desarrollo completo de esta aproximación ver la referencia [11].

<sup>32</sup>Como parece que ocurre con las dos primeras ecuaciones, que describen la dinámica de la parte clásica.

<sup>33</sup>Ver apéndice A.

### 2.2.1. Espacio de estados $\mathcal{S}$

- El subsistema clásico se puede describir mediante una variedad diferenciable  $M_C$  asociada al espacio de fases. Es evidente que la dimensión de  $M_C$  será un número par y dependerá del número de “partículas” clásicas presentes. Además dispone de una estructura simpléctica que permite definir un corchete de Poisson en el espacio de funciones sobre  $M_C$ .

Si el subsistema tuviera  $N_C$  partículas en un espacio tridimensional, vendría identificado por:

$$(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_C}, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_{N_C}) \in M_C \quad \Rightarrow \quad \dim(M_C) = 3N_C + 3N_C$$

- Para el subsistema cuántico, y siguiendo en la línea del trabajo, se puede considerar la realificación del espacio de Hilbert correspondiente  $M_Q$ . Igualmente, hay definida una estructura simpléctica y una 2-forma  $\Omega$  sobre el espacio de funciones  $\mathcal{F}(M_Q)$ .

Así, si por ejemplo se tienen  $N$  electrones, cada uno de ellos sobre un espacio de Hilbert de dimensión  $M$ , tendremos que la dimensión del espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  del subsistema será  $N_Q = \binom{M}{N}$  y vendrá identificado por:

$$(q^1, \dots, q^{N_Q}, p_1, \dots, p_{N_Q}) \in M_Q \quad \Rightarrow \quad \dim(M_Q) = N_Q + N_Q$$

Como consecuencia, se puede definir el espacio de estados  $\mathcal{S}$  del sistema total como el producto cartesiano de ambas variedades:

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

Cabe destacar que mediante esta definición ambos subsistemas se tratan de manera separada y resulta imposible describir ningún tipo de entrelazamiento. No obstante, en la aproximación del modelo de Ehrenfest ya se había perdido esta información, por lo que no supone ningún problema. A pesar de ello, en el siguiente apartado, veremos una posible forma de recuperarla a partir de herramientas estadísticas.

### 2.2.2. Espacio de observables $\mathcal{O}$

Por simple extensión de los casos clásico y cuántico, los observables del sistema mixto son funciones definidas sobre el espacio de estados  $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$ .

Recordemos que para un sistema cuántico, como las funciones que tenían significado físico eran

$$f_A(\psi) = \frac{1}{2} \langle \psi | A \psi \rangle \quad A \text{ operador hermítico} \in \mathcal{F}_{\mathbb{R}}(M_Q),$$

para el sistema mixto se podría pensar en

$$\{f \in C^\infty(M_C \times M_Q) | f = \langle \psi(\vec{q}, \vec{p}), A(\vec{R}, \vec{P}) \psi(\vec{q}, \vec{p}) \rangle\}$$

con  $A$  un operador lineal del espacio de Hilbert del sistema, dependiente de las coordenadas clásicas. Sin embargo, este conjunto no es cerrado<sup>34</sup> con respecto al corchete de Poisson que definiremos en el siguiente apartado; y además, tampoco se preserva debido a la no linealidad de la dinámica de Ehrenfest<sup>35</sup>. Es necesario agrandarlo.

Recurriendo así a otra de las propiedades de un sistema cuántico, se puede definir el espacio de observables  $\mathcal{O}$  del sistema mixto como

$$\mathcal{O} := \{f \in C^\infty(M_C \times M_Q) | \Gamma_Q f := (\mathbb{I} \otimes \Gamma) f = 0\}$$

debido a la invariancia del conjunto  $\mathcal{F}(M_Q)$  bajo un cambio de fase global. Notar que este conjunto es más grande y engloba al anterior, por lo que no se pierde ningún operador, y además soluciona los problemas mencionados. Notar también que tendrá elementos adicionales, sin ningún significado físico y que sólo sirven para la definición del conjunto como un álgebra de Poisson<sup>36</sup>.

A continuación se muestran algunas de las subálgebras presentes:

- Funciones clásicas: sólo dependen de las coordenadas clásicas.

$$\mathcal{O}_C := \{f \in \mathcal{O} | \exists f_C \in C^\infty(M_C) \ni f(\vec{R}, \vec{P}, \vec{q}, \vec{p}) = f_C(\vec{R}, \vec{P})\}$$

- Funciones cuánticas “generalizadas”: sólo dependen de los grados de libertad cuánticos y además son invariantes bajo cambios de fase global.

$$\mathcal{O}_Q := \{f \in \mathcal{O} | \exists f_Q \in C^\infty(M_Q) \ni f(\vec{R}, \vec{P}, \vec{q}, \vec{p}) = f_Q(\vec{q}, \vec{p}) \wedge \Gamma(f_Q) = 0\}$$

Se puede considerar el subconjunto más pequeño  $\mathcal{O}_Q^S$ , correspondiente a las funciones  $f_Q$  definidas sobre  $\mathcal{F}(M_Q)$ , que es el que verdaderamente representa a los observables.

- Combinación lineal: son combinaciones lineales de las anteriores.

$$\mathcal{O}_{C+Q} := \{f \in \mathcal{O} | \exists (f_C \in C^\infty(M_C) \wedge f_Q \in C^\infty(M_Q)) \ni f(\vec{R}, \vec{P}, \vec{q}, \vec{p}) = f_C(\vec{R}, \vec{P}) + f_Q(\vec{q}, \vec{p})\}$$

### 2.2.3. Estructura de Poisson $\{\cdot, \cdot\}$

En vista de que ya hay definidas dos estructuras simplécticas sobre cada uno de los subsistemas (llamémoslas  $\omega_C$  y  $\omega_Q$ ), de forma natural se define

$$\omega = \omega_C + \hbar \omega_Q$$

como la estructura simpléctica del sistema total<sup>37</sup>. De esta manera, el corchete de Poisson correspondiente tendrá la forma

<sup>34</sup>No permite definir el álgebra de Poisson correspondiente.

<sup>35</sup>El operador evolución no pertenece al conjunto.

<sup>36</sup>Ver apéndice B: B.17-B.19.

<sup>37</sup>Es antisimétrica y cumple tanto las identidades tanto de Jacobi como de Leibniz.

$$\{\cdot, \cdot\} = \{\cdot, \cdot\}_C + \hbar^{-1} \{\cdot, \cdot\}_Q$$

que definirá una estructura de Poisson sobre  $C^\infty(M_C \times M_Q)$ .

Bajo este corchete de Poisson, tal y como se ha indicado antes, los conjuntos  $\mathcal{O}_C$ ,  $\mathcal{O}_Q$ ,  $\mathcal{O}_Q^S$  y  $\mathcal{O}_{C+Q}$ , así como el propio  $\mathcal{O}$ , son cerrados; es más, cada uno de ellos define una sub-álgebra de Poisson del propio  $\mathcal{O}$ .

Además, la condición que nos define el espacio de observables  $\mathcal{O}$ ,  $f \in \mathcal{O} \Leftrightarrow \Gamma_Q(f) = 0$ , es entonces equivalente a decir que  $f \in \mathcal{O} \Leftrightarrow \{f_{\mathbb{I}}, f\} = 0$ , donde  $f_{\mathbb{I}} = (q^k)^2 + p_k^2$ :

$$\begin{aligned} \{f_{\mathbb{I}}, f\} = 0 &\Leftrightarrow \{f_{\mathbb{I}}, f\}_Q = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial f_{\mathbb{I}}}{\partial q^k} \frac{\partial f}{\partial p_k} - \frac{\partial f_{\mathbb{I}}}{\partial p_k} \frac{\partial f}{\partial q^k} = 0 \Leftrightarrow 2 \left( q^k \frac{\partial f}{\partial p_k} - p_k \frac{\partial f}{\partial q^k} \right) = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \Gamma f = 0 \Leftrightarrow \Gamma_Q f = 0 \end{aligned}$$

lo que nos permite demostrar por ejemplo, que  $\mathcal{O}$  sea efectivamente cerrado para el álgebra de Poisson definido:

$$\{f_{\mathbb{I}}, \{f, g\}\} = ^{38} - \{g, \{f_{\mathbb{I}}, f\}\} - \{f, \{g, f_{\mathbb{I}}\}\} = 0 \Leftrightarrow \{f, g\} \in \mathcal{O} \quad \forall f, g \in \mathcal{O}$$

#### 2.2.4. Dinámica

Ya tenemos las siguientes estructuras:

- Espacio de estados  $M_C \times M_Q$ .
- Espacio de observables  $\mathcal{O}$ .
- Estructura simpléctica  $\omega$  y correspondiente corchete de Poisson  $\{\cdot, \cdot\}$ .

Para terminar de describir el sistema completo como un **sistema hamiltoniano**, nos queda la definición de una función  $f_H \in C^\infty(M_C \times M_Q)$  que llamaremos función hamiltoniana:

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

donde  $H_e$  es la expresión ya vista del hamiltoniano electrónico,  $M_J$  las masas de los núcleos como componentes del subsistema clásico, y  $\psi(\vec{q}, \vec{p})$  la función de ondas de la nube electrónica como subsistema cuántico.

La dinámica vendrá por lo tanto dada por

$$\dot{\vec{R}} = \{f_H, \vec{R}\} = \frac{\partial f_H}{\partial \vec{P}} = M^{-1} \vec{P}$$

---

<sup>38</sup>Por la identidad de Jacobi.

$$\dot{\vec{P}} = \{f_H, \vec{P}\} = -\frac{\partial f_H}{\partial \vec{R}} = -\text{grad}(\langle \psi(\vec{q}, \vec{p}) | H_e(\vec{R}) \psi(\vec{q}, \vec{p}) \rangle)$$

$$\dot{q}^k = \{f_H, q^k\} = \hbar^{-1} \frac{\partial f_H}{\partial p_k} \quad k = 1, \dots, N_Q$$

$$\dot{p}_k = \{f_H, p_k\} = -\hbar^{-1} \frac{\partial f_H}{\partial q^k} \quad k = 1, \dots, N_Q$$

que se corresponde con la dinámica de Ehrenfest vista al comienzo del capítulo.

En general la evolución de cualquier operador  $f$  vendrá dada por  $\dot{f} = \{f_H, f\}$ . Como consecuencia, una magnitud será una constante del movimiento si commuta con la función hamiltoniana.

$$\dot{f} = 0 \Leftrightarrow \{f_H, f\} = 0$$

Es evidente también que la dinámica preserva el espacio de observables  $\mathcal{O}$ .

$$f_H, f \in \mathcal{O} \Rightarrow \{f_H, f\} \in \mathcal{O}$$

Como consecuencia, hemos conseguido describir la **dinámica de Ehrenfest** como un **sistema hamiltoniano** sobre una variedad de Poisson. La situación será similar a la de un sistema standard clásico; y precisamente gracias a ello, nos será posible definir el sistema estadístico de a continuación.

### 2.3. Un poquito de Mecánica Estadística

El modelo de Ehrenfest, junto con el desarrollo del formalismo geométrico de la mecánica cuántica, resulta una herramienta muy cómoda y sencilla para describir sistemas mixtos. Sin embargo hay que recordar que no deja de ser una aproximación, por lo que su poder predictivo es limitado. Existen así fenómenos que escapan a su alcance y que son de vital importancia en cualquier modelo que pretenda ser realista, como por ejemplo el de *decoherencia*. En general, cualquier propiedad del sistema que esté relacionada con el entrelazamiento se pierde debido a la separación que hemos hecho entre los subsistemas<sup>39</sup>.

De esta forma, se pueden implementar al formalismo herramientas adicionales que permitan recuperar parte de esta información perdida. Me estoy refiriendo a elementos de la **Mecánica Estadística**. Los objetos que definiremos tienen su origen sobre la mecánica estadística “clásica”, y de ahí la importancia de haber definido nuestro sistema mixto como un sistema hamiltoniano.

Para nuestro trabajo, ya que el fenómeno de decoherencia es suficientemente complejo como para necesitar una ampliación importante del modelo, trataremos de recuperar lo referente a la **evolución de la pureza de un sistema**. Se trata de algo mucho más

<sup>39</sup>Deja de haber un producto tensorial  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_N \otimes \mathcal{H}_e$  para convertirse en un producto cartesiano  $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$ .

sencillo de estudiar pero que está fuertemente unido. Así, mientras que la dinámica de Ehrenfest hasta ahora descrita preserva siempre la pureza de la parte cuántica, la ampliación nos permitirá ver (en concordancia con lo esperado) que esto no tiene por qué ser así.

Cabe destacar que los resultados obtenidos no tendrán una fiabilidad absoluta, pero se acercarán bastante más a la fenomenología observada.

### 2.3.1. Densidad de probabilidad y valores promedio

El primer ingrediente necesario para construir una teoría estadística es definir una densidad de probabilidad. Esta función es la que nos permitirá calcular probabilidades, valores medios de operadores y en general mucha otra información sobre cada uno de los estados de nuestro sistema. De esta forma, puesto que nuestro espacio de estados es  $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$ , lo lógico sería definirla como  $F_{QC} \in C^\infty(M_C \times M_Q)$ ; más concretamente, como  $F_{QC} \in \mathcal{O}$ .

Por otro lado, se necesita también un elemento infinitesimal de volumen definido sobre el espacio de estados  $\mathcal{S}$  y que denotaremos como  $d\mu_{QC} = d\mu_C d\mu_Q$ . En esta última expresión,  $d\mu_C$  y  $d\mu_Q$  corresponden a los elementos infinitesimales de volumen sobre  $M_C$  y  $M_Q$  respectivamente.

Así entre otras cosas, siendo  $A$  un observable de nuestro sistema completo y  $e_A = \frac{f_A}{\langle \psi | \psi \rangle} \in \mathcal{O}$  su función asociada<sup>40</sup>, podremos definir su valor promedio como

$$\langle A \rangle := \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) e_A(\xi, \psi)$$

donde por simplificar la notación hemos llamado  $\xi = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_C}, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_{N_C}) \in M_C$  a las coordenadas del subsistema clásico y  $\psi = (q^1, \dots, q^{N_Q}, p_1, \dots, p_{N_Q}) \in M_Q$  a las del cuántico.

Si queremos considerar dinámica y queremos que esta definición nos sirva para cualquier tiempo  $t$ , es evidente que el elemento de volumen  $d\mu_{QC}$  ha de ser invariante ante cualquier evolución del sistema. Sin embargo, precisamente por haber convertido la dinámica del sistema en hamiltoniana, el teorema de Liouville<sup>41</sup> nos asegura que cualquier elemento de volumen definido sobre el espacio de fases conservará su volumen a lo largo del flujo. De esta forma, el elemento construido como  $d\mu_{QC} := d\mu_C d\mu_Q = \omega_C^{N_C} \omega_Q^{N_Q} = (\omega_C \wedge \text{...} \wedge \omega_C) (\omega_Q \wedge \text{...} \wedge \omega_Q)$  será invariante y estará bien definido<sup>42</sup>. Precisamente, este punto es una de las justificaciones del uso del formalismo geométrico de la mecánica cuántica.

Con respecto a la densidad de probabilidad, puesto que tenemos dos subsistemas, se podría pensar en que  $F_{QC}$  fuera factorizable como producto de una distribución clásica

<sup>40</sup>  $f_A(\xi, \psi)$  ha de ser una función cuadrática en  $\psi$  para poder hacer la definición.

<sup>41</sup> Véase referencia [3]: pp.187,188.

<sup>42</sup> Ver apéndice B: B.21.

y una distribución cuántica. No obstante, hay que recordar que los subsistemas no son independientes y por tanto tendrán una probabilidad combinada. De hecho, éste era el punto objetivo de nuestra construcción estadística.

Según la definición del valor medio de un observable  $\langle A \rangle$ , las condiciones que debe cumplir la función  $F_{QC}$  para que esté bien definida son:

- El valor medio de un observable constante debería ser la propia constante. Así, utilizando el operador identidad  $\mathbb{I}(\xi, \psi)$ , se puede ver que:

$$\begin{aligned} \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{f_{\mathbb{I}}(\xi, \psi)}{\langle \psi | \psi \rangle} &= \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{\langle \psi | \mathbb{I}(\xi) \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \\ &= \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) = 1 \end{aligned}$$

Esta expresión sería equivalente a la condición de normalización de la función  $F_{QC}(\xi, \psi)$ . La densidad de probabilidad está **normalizada**.

- De la misma forma, el promedio de una función  $f_A$  asociada a un operador hermítico definido positivo  $A$ , tendrá que ser también positivo. Esta condición implica que la densidad de probabilidad sea también una función **definida positiva**.

Además, al pertenecer al espacio de observables,  $F_{QC} \in \mathcal{O}$ , se puede calcular de manera muy sencilla su evolución, ya que cumple la ecuación de Liouville

$$\dot{F}_{QC}(\xi, \psi) = \{f_H(\xi, \psi), F_{QC}(\xi, \psi)\}$$

donde  $f_H$  es la función hamiltoniana del sistema de Ehrenfest vista en el apartado anterior. Diremos entonces que el sistema ha alcanzado su equilibrio estadístico cuando  $F_{QC}$  commute con  $f_H$ .

$$\dot{F}_{QC} = 0 \quad \Rightarrow \quad \{f_H, F_{QC}\} = 0$$

Por último simplemente destacar que, además del promedio  $\langle A \rangle$  definido arriba, en el caso de que  $f_A(\xi, \psi)$  fuera una función puramente cuántica  $f_A(\xi, \psi) = f_A(\psi) \in \mathcal{O}_Q^s$ , se podría calcular el promedio del observable sobre el subsistema cuántico como:

$$\langle A \rangle(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi) e_A(\psi)$$

Notar que se ha obtenido integrando "out" sobre  $M_Q$  y que depende por lo tanto de las grados de libertad clásicos  $\xi$  del sistema. Este promedio se convierte así a su vez en una especie de densidad de probabilidad sobre  $M_C$  con la que recuperar el valor medio del operador sobre el total del sistema:

$$\langle A \rangle = \int_{M_C} d\mu_C \langle A \rangle(\xi) = \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) e_A(\psi)$$

### 2.3.2. Distribuciones marginales

Al igual que en cualquier sistema estadístico, dada la densidad de probabilidad  $F_{QC}$  definida sobre  $M_C \times M_Q$ , se pueden considerar las correspondientes distribuciones marginales.

$$F_Q(\psi) = \int_{M_C} d\mu_C F_{QC}(\xi, \psi)$$

$$F_C(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi)$$

Ambas dos se obtienen integrando “out” sobre cada uno de los subsistemas.

## 2.4. Evolución de la pureza en sistemas mixtos

Con todo el formalismo de Ehrenfest ya desarrollado, podemos proceder a comprobar su alcance. Nuestro objetivo será estudiar la **evolución de la pureza** de un sistema mixto de una forma que, sin ayuda del Formalismo de Ehrenfest (y yendo más atrás, del Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica) nos hubiera sido muy complicado hacer.

### 2.4.1. Concepto de pureza en un sistema cuántico

El operador densidad  $\rho$  en un espacio de Hilbert se puede definir como la combinación lineal de proyectores  $\rho_i$  de rango 1 de tal forma que

$$\rho = \sum_i p_i \rho_i$$

donde  $\sum_i p_i = 1$  y  $p_i \geq 0$ , y donde  $\rho_i$  representa cada uno a un estado físico “puro”, cumpliendo:

$$\rho_i^2 = \rho_i \quad \rho_i^\dagger = \rho_i \quad \text{Tr} \rho_i = 1$$

Se dice que un sistema cuántico es *puro* si este operador  $\rho$  es también un proyector de rango 1. En caso contrario se dice que es *mixto*. Sería análogo a decir que el sistema es puro si la combinación lineal de arriba tiene solamente un elemento y mixto en el resto de los casos. Desde el punto de vista físico, tiene su sentido ya que un sistema cuántico puro es el que viene dado por un estado puro ( $\rho_i$ ) y un sistema cuántico mixto es el que viene dado por una mezcla estadística de estados puros.

De esta forma, para un **sistema puro** tendremos que  $\rho^2 = \rho$ ,  $\text{Tr} \rho = 1$  y como consecuencia que

$$\text{Tr} \rho^2 = 1$$

La pureza de un sistema puede medirse entonces en función del parámetro  $\text{Tr} \rho^2$ , siendo  $\text{Tr} \rho^2 = 1$  para sistemas puros y  $0 < \text{Tr} \rho^2 < 1$  para sistemas mixtos.

### 2.4.2. Matriz densidad

Vista la importancia de la matriz densidad en la determinación de la pureza de un sistema, vamos a tratar de hacer las definiciones pertinentes para adaptarla a nuestro sistema estadístico.

Si tuviéramos un sistema puramente cuántico, la matriz densidad se podría escribir de una manera sencilla simplemente como  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ , con  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ . Sin embargo tenemos un sistema mixto clásico-cuántico. Así, mediante la estadística presentada, podríamos tratar de definir el operador densidad del sistema completo como

$$\rho := \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

que evidentemente tendría una función asociada  $f_\rho(\eta) \in \mathcal{O}$  igual a

$$f_\rho(\eta) := \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{\langle\eta|\psi\rangle\langle\psi|\eta\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

De la misma manera a como se ha hecho anteriormente, al ser  $|\psi\rangle\langle\psi|$  un objeto puramente cuántico, se podría considerar también el operador

$$\rho(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad f_\rho(\xi, \eta) := \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi) \frac{\langle\eta|\psi\rangle\langle\psi|\eta\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

de tal forma que pudiéramos recuperar el original como

$$\rho = \int_{M_C} d\mu_C \rho(\xi) \quad f_\rho(\eta) = \int_{M_C} d\mu_C f_\rho(\xi, \eta)$$

Notar también que, echando mano de las distribuciones marginales, el operador densidad del sistema completo se podría escribir también como

$$\rho := \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} = \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

$$f_\rho(\eta) := \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{\langle\eta|\psi\rangle\langle\psi|\eta\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi) \frac{\langle\eta|\psi\rangle\langle\psi|\eta\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Sin embargo cabe preguntarse, ¿son buenas estas definiciones?, ¿encajan bien con nuestra construcción estadística?, ¿poseen el significado que deben tener? Veremos que la respuesta es que sí.

Consideremos un único estado  $\xi_0$  para el subsistema clásico y un estado puro  $\psi_0$  para el cuántico. La densidad de probabilidad del sistema mixto tomará la forma  $F_{QC}(\xi, \psi) = \delta(\xi - \xi_0)\delta(\psi - \psi_0)$ <sup>43</sup> y así tendremos que

$$\rho(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} = \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\xi - \xi_0)\delta(\psi - \psi_0) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} = \delta(\xi - \xi_0) \frac{|\psi_0\rangle\langle\psi_0|}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle}$$

<sup>43</sup>La función  $F_{QC}$  está bien definida y cumple las condiciones de normalización y positividad.

$$\rho = \int_{M_C} d\mu_C \rho(\xi) = \int_{M_C} d\mu_C \delta(\xi - \xi_0) \frac{|\psi_0\rangle\langle\psi_0|}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} = \frac{|\psi_0\rangle\langle\psi_0|}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle}$$

De manera análoga, si en vez de tener un estado puro en la parte cuántica, hubiéramos tenido un estado mixto, la densidad de probabilidad habría sido  $F_{QC}(\xi, \psi) = \delta(\xi - \xi_0) \sum_k p_k \delta(\psi - \psi_k)$  y el operador densidad habría resultado ser

$$\begin{aligned} \rho(\xi) &= \delta(\xi - \xi_0) \sum_k p_k \frac{|\psi_k\rangle\langle\psi_k|}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle} \\ \rho &= \sum_k p_k \frac{|\psi_k\rangle\langle\psi_k|}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle} \end{aligned}$$

Parece que el significado del operador es el correcto en cuanto a que mediante la definición hecha, podemos recuperar su forma original. Cabe destacar, a la vista de esto, que la información contenida tanto en  $F_{QC}$  como en  $\rho$  sobre el sistema, es básicamente la misma<sup>44</sup>.

Calculemos ahora el valor medio del operador  $A$ . Según la definición del operador densidad  $\rho$  tendremos que

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) e_A(\xi, \psi) = \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{\langle\psi|A\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \\ &= \text{Tr} \left( \left( \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi) \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} \right) A \right) = \text{Tr}(\rho A) \end{aligned}$$

de manera que se recupera la propiedad de un sistema puramente cuántico, en el que el valor esperado de un observable  $A$  en  $\mathcal{H}$  se puede calcular a partir de la matriz densidad del sistema como  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$ .

#### 2.4.3. Conservación de la pureza en sistemas de Ehrenfest no estadísticos

Como ya se ha indicado antes, la dinámica de Ehrenfest, en ausencia de la parte estadística, preserva la pureza de la parte cuántica sea cual sea la evolución del sistema.

Recordemos las ecuaciones de Ehrenfest:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{R}}_J &= \frac{\vec{P}_J}{M_J} \\ \dot{\vec{P}}_J &= -\langle\psi|\nabla_J H_e(\vec{r}, \vec{R})|\psi\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle &= H_e(\vec{r}, \vec{R})|\psi\rangle \end{aligned}$$

<sup>44</sup>De hecho, la densidad de probabilidad  $F_{QC}$  de un sistema sobre la parte cuántica se puede escribir siempre como una combinación de deltas de dirac  $F_{QC} = \sum_k \lambda_k \delta(\psi - \psi_k)$  donde  $\psi_k$  son los autoestados y  $\lambda_k$  los autovalores de la matriz densidad  $\rho$  del sistema. Véase referencia [13].

La última de ellas es la que marca la evolución del subsistema cuántico que, en términos de la matriz densidad correspondiente  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ , se puede escribir mediante la ecuación de von Neumann como

$$i\hbar\dot{\rho} = [H_e, \rho]$$

Si la dinámica fuera unitaria, sería trivial probar la conservación de la pureza. No obstante, puesto que la dinámica es no lineal, tendremos que será también no unitaria y la conservación de la pureza se podrá probar de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt}\text{Tr}\rho^2 = 2\text{Tr}(\dot{\rho}\rho) = 2\text{Tr}([H_e, \rho]\rho) = 2(\text{Tr}(H_e\rho\rho) - \text{Tr}(\rho H_e\rho)) = 0$$

Con ello, si se parte de un estado puro ( $\text{Tr}\rho^2 = 1$ ), se mantendrá puro.

#### 2.4.4. Pérdida de pureza en sistemas mixtos

A partir de aquí, junto con la construcción estadística realizada sobre el formalismo de Ehrenfest, veremos que aunque la dinámica parte de un estado puro para el subsistema cuántico, si las condiciones iniciales de la parte clásica son indeterminadas, se convertirá en un estado mixto perdiendo así su pureza.

Con las definiciones hechas sobre la matriz densidad  $\rho$ , resulta evidente que  $\text{Tr}\rho^2 = \text{Tr}(\rho\rho) = \langle\rho\rangle$ . De esta forma diremos que un sistema mixto clásico-cuántico es **cuántico puro** si y solo si

$$\text{Tr}\rho^2 = \langle\rho\rangle = \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi) e_\rho(\psi) = 1$$

En caso contrario diremos que es **cuántico mixto**. Veámoslo con un ejemplo práctico.

- **Ejemplo: distribución equiprobable**

Suponer un sistema con la siguiente distribución inicial

$$F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = \left( \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\xi - \xi_0^k) \right) \delta(\psi - \psi_0)$$

Representa un estado puro para la parte cuántica y una distribución de estados equiprobables para la parte clásica. Podemos ver, si utilizamos las distribuciones marginales, que:

$$\begin{aligned} F_C(\xi, t = 0) &= \int_{M_Q} d\mu_Q F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\xi - \xi_0^k) \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\psi - \psi_0) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\xi - \xi_0^k) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_Q(\psi, t = 0) &= \int_{M_C} d\mu_C F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\psi - \psi_0) \int_{M_C} d\mu_C \delta(\xi - \xi_0^k) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\psi - \psi_0) = \delta(\psi - \psi_0)
\end{aligned}$$

Y la función asociada a la matriz densidad  $f_\rho(\eta)$  tendrá la forma:

$$\begin{aligned}
f_\rho(\eta, t = 0) &= \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi, t = 0) \frac{\langle \eta | \psi \rangle \langle \psi | \eta \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\psi - \psi_0) \frac{\langle \eta | \psi \rangle \langle \psi | \eta \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\
&= \frac{|\langle \eta | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}
\end{aligned}$$

De esta forma, la pureza del sistema en el instante inicial será:

$$\begin{aligned}
\langle \rho(t = 0) \rangle &= \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi, t = 0) e_\rho(\psi, t = 0) = \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\psi - \psi_0) \frac{|\langle \psi | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \\
&= \frac{|\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle|^2}{|\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle|^2} = 1
\end{aligned}$$

Como era de esperar, en el instante inicial el sistema completo resulta ser un sistema cuántico puro.

Veamos lo que ocurre a un tiempo  $t$ . Si denotamos como  $(\Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t), \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t))^{45}$  a la trayectoria seguida por la condición inicial  $(\xi_0^k, \psi_0)$  según las ecuaciones de Ehrenfest, la distribución del sistema completo tendrá una forma tal que así

$$F_{QC}(\xi, \psi, t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\xi - \Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t))$$

y en concreto la distribución marginal  $F_Q(\psi, t)$  correspondiente a la parte cuántica, mientras que inicialmente era  $F_Q(\psi, t = 0) = \delta(\psi - \psi_0)$ , ahora será:

$$\begin{aligned}
F_Q(\psi, t) &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \int_{M_C} d\mu_C \delta(\xi - \Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t))
\end{aligned}$$

Observamos aquí el primer indicio, y es que parece que la incertidumbre en las condiciones iniciales del subsistema clásico se ha transferido al cuántico.

<sup>45</sup>Esta notación hace referencia a la función **flujo**  $\Phi$  del campo vectorial hamiltoniano del sistema, que es el que marca las trayectorias de la dinámica. Ver apéndice.

La función asociada a la matriz densidad  $f_\rho(\eta, t)$  tendrá la forma

$$\begin{aligned} f_\rho(\eta, t) &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \frac{\langle \eta | \psi \rangle \langle \psi | \eta \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{|\langle \eta | \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t) \rangle|^2}{\|\Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)\|^2} \end{aligned}$$

y por tanto, la pureza a un tiempo  $t$  será:

$$\begin{aligned} \langle \rho(t) \rangle &= \int_{M_Q} d\mu_Q \left( \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \right) \left( \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{|\langle \psi | \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t) \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle \|\Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)\|^2} \right) \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{j,k=1}^N \frac{|\langle \Phi_\psi^*(\xi_0^j, \psi_0; t) | \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t) \rangle|^2}{\|\Phi_\psi^*(\xi_0^j, \psi_0; t)\|^2 \|\Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)\|^2} \end{aligned}$$

Como vemos, aunque inicialmente la pureza era igual a 1, con el tiempo parece evolucionar<sup>46</sup>.

*La evolución estadística de Ehrenfest no conserva la pureza en sistemas hamiltonianos mixtos clásico-cuánticos.*

Para visualizar esto numéricamente, pongamos un sistema por ejemplo compuesto por una partícula clásica en un espacio unidimensional<sup>47</sup> (bien podría ser un núcleo atómico) acoplada a un sistema cuántico con 2 posibles estados (su última capa electrónica en estado fundamental o excitado). Vendrá descrito por las coordenadas:

$$(\xi, \psi) = (R, P, q^1, q^2, p_1, p_2)$$

Sea  $f_H(\xi, \psi)$  su función hamiltoniana de la forma:

$$f_H(R, P, q^1, q^2, p_1, p_2) = P^2 + \frac{1}{2} \langle \psi | H_e(R) | \psi \rangle = P^2 + \frac{1}{2} \langle \psi | \sigma_z + \epsilon \cos(R) \sigma_x | \psi \rangle^{48}$$

donde  $\sigma_z$  y  $\sigma_x$  son las matrices de Pauli que permiten la construcción del hamiltoniano electrónico  $H_e$  sobre  $\mathbb{C}^2$ , que también debe ser hermítico.

$$\begin{aligned} \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ H_e(R) &= \begin{pmatrix} 1 & \epsilon \cos R \\ \epsilon \cos R & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

<sup>46</sup>Se pueden calcular las derivadas temporales de  $\langle \rho(t) \rangle$  y probar que efectivamente la pureza disminuye con el tiempo. Para un desarrollo completo, véase referencia [13].

<sup>47</sup>Por simplificar los cálculos.

<sup>48</sup>Es el tipo de función que se suele utilizar en estos casos de estudio.

Notar que hemos incluido un parámetro  $\epsilon$  que es el que nos va a permitir controlar el grado de acople entre los subsistemas. Cuando  $\epsilon = 0$ , ambos estarán desacoplados (ya que  $H_e \neq H_e(R)$ ) y conforme  $\epsilon$  sea mayor, el acople será más fuerte.

Pongamos, tal y como se ha visto, una distribución inicial equiprobable (por ejemplo con  $N = 20$ ) para la parte clásica y un estado puro para la parte cuántica:

- Para la partícula clásica se han elegido (de forma completamente aleatoria) las siguientes 20 condiciones iniciales:

$$(\xi_0^1, \xi_0^2, \dots, \xi_0^{20}) = (R_0^1 = 0, P_0^1 = 0, R_0^2 = 2, P_0^2 = 0,2, R_0^3 = 4, P_0^3 = 0,4, \dots)$$

Los resultados que se podrían obtener con otras condiciones iniciales serían análogos.

- Para la parte cuántica se ha tomado  $\psi_0 = (1, 0, 0, 0)$ .

La evolución del sistema nos dará 20 trayectorias  $(\Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t), \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t))$  equiprobables que se pueden determinar resolviendo las ecuaciones de Ehrenfest (vistas en el apartado (2.2.4)) para la función hamiltoniana  $f_H(R, P, q^1, q^2, p_1, p_2)$  anterior.

Con todo esto, la evolución de la pureza según la expresión obtenida será:

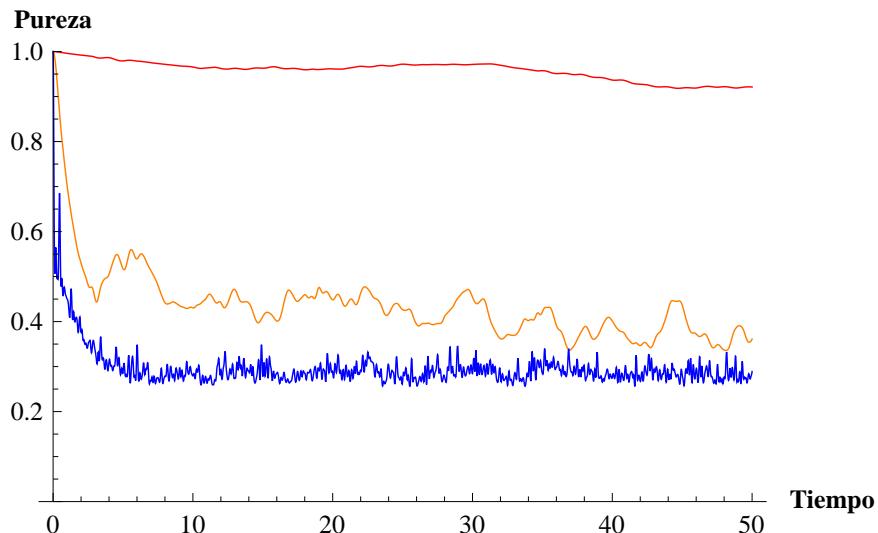


Figura 1. Evolución de la pureza para acoplos  $\epsilon = 0,1$  (línea roja),  $\epsilon = 1$  (línea naranja) y  $\epsilon = 10$  (línea azul).

En la gráfica se presenta la evolución de la pureza del sistema para tres acoplos diferentes<sup>49</sup>:  $\epsilon = 0,1$ ,  $\epsilon = 1$  y  $\epsilon = 10$ . Como era de esperar, cuando el acople entre ambos subsistemas es muy pequeño ( $\epsilon = 0,1 \sim 0$ ), la pureza de la parte cuántica prácticamente se mantiene; mientras que conforme aumenta ( $\epsilon = 1, \epsilon = 10$ ), mayor es la influencia de la incertidumbre de las condiciones iniciales clásicas sobre el decrecimiento de la pureza.

<sup>49</sup>La elección se ha hecho con la intención de cubrir un rango amplio con diferentes órdenes de magnitud.

Cabe destacar también que el acople simplemente tiene su efecto sobre la velocidad de decrecimiento de la pureza, dejando su valor asintótico en todos los casos invariante. Como la evolución del sistema depende fuertemente de las condiciones iniciales, llegada la situación de equilibrio se tiene que las  $N$  trayectorias se reparten entre los  $N_Q$  niveles del subsistema cuántico. Por ello no es de extrañar que la pureza en el equilibrio no dependa de  $\epsilon$ , sino simplemente del número de trayectorias y de la dimensión del espacio de Hilbert correspondiente<sup>50</sup>.

#### 2.4.5. Aplicación: influencia de la temperatura en la pureza de sistemas moleculares

Habiendo recuperado así la evolución de la pureza en un sistema hamiltoniano mixto clásico-cuántico, ha llegado la hora de comprobar si los resultados de verdad reproducen, al menos cualitativamente, el comportamiento observado en la naturaleza.

Suponer que tenemos un átomo como el del ejemplo numérico anterior<sup>51</sup> y en un espacio unidimensional<sup>52</sup>. El hecho de que se encuentre a una temperatura  $T$  se puede traducir en que tendrá un estado de vibración y una velocidad adicional determinados. De esta manera, tanto su posición  $R$  como su momento  $P$  tendrán una pequeña incertidumbre, provocando la pérdida de pureza en la parte cuántica a lo largo de su evolución en el tiempo. Como hipótesis, cabría formular entonces:

*A mayor temperatura, más rápida será la pérdida de pureza de nuestro átomo.*

La presencia de una temperatura para el subsistema cuántico puede conseguirse considerando el subsistema clásico como un reservorio térmico. Si el acople con el reservorio es suficientemente débil<sup>53</sup>, entonces podremos considerar una temperatura de equilibrio  $T$  constante. De esta forma, una posible manera de introducir la temperatura en la dinámica del sistema es eligiendo la densidad de probabilidad del subsistema clásico de acuerdo a una distribución térmica del tipo

$$F_C \propto \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T}\right)$$

donde  $E_R$  correspondería a la energía interna del reservorio<sup>54</sup>.

En nuestro formalismo, esta dependencia con la temperatura nos lleva a pensar en una distribución de probabilidad inicial ( $t = 0$ ) para nuestro sistema de la forma

$$F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\xi - \xi_0)^2}{2\sigma^2}\right) \delta(\psi - \psi_0)$$

<sup>50</sup>Para comprobar esta dependencia ver referencia [13].

<sup>51</sup>Un solo átomo que se puede encontrar en estado fundamental o excitado.

<sup>52</sup>Para simplificar el planteamiento del problema.

<sup>53</sup>Lo es. De hecho este ha sido el punto clave para realizar la aproximación de Ehrenfest y separar el sistema completo en dos subsistemas.

<sup>54</sup>Véase la referencia [14]: pp.171-173 para una mejor justificación de este proceso.

donde el parámetro  $\sigma$  haría los papeles de temperatura.

El hecho de utilizar la desviación de la gaussiana  $\sigma$  como nuestra temperatura es evidente: una mayor anchura en la distribución significa una mayor temperatura.

Sin embargo, para poder hacer los cálculos a partir de un número finito de trayectorias de manera análoga a como se ha hecho hasta ahora, nos es necesario discretizarla. Tendremos así:

$$F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = A \sum_{k=1}^N \left[ \exp \left( -\frac{(\xi - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2} \right) \delta(\xi - \xi_0^k) \right] \delta(\psi - \psi_0)$$

donde hay un total de  $N$  condiciones iniciales  $\xi_0^k$  (que distribuiremos equiespaciadamente con mayor o menor separación entre ellas en función de  $\sigma$ ), “pesadas” con la distribución térmica correspondiente, y siendo  $\bar{\xi}_0$  su valor medio.

La constante  $A$  puede determinarse a partir de la condición de normalización impuesta sobre  $F_{QC}$ .

$$\begin{aligned} \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) &= 1 \\ A \sum_{k=1}^N \int_{M_C \times M_Q} d\mu_{QC} \exp \left( -\frac{(\xi - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2} \right) \delta(\xi - \xi_0^k) \delta(\psi - \psi_0) &= 1 \\ A \sum_{k=1}^N \exp \left( -\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2} \right) &= 1 \\ A = \left( \sum_{k=1}^N \exp \left( -\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2} \right) \right)^{-1} \end{aligned}$$

De tal forma que la distribución inicial será

$$F_{QC}(\xi, \psi, t = 0) = \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \delta(\xi - \xi_0^k) \right] \delta(\psi - \psi_0)$$

Pasado un tiempo, cada una de las condiciones iniciales evolucionará con una trayectoria. Así la densidad de probabilidad a tiempo  $t$  tendrá la forma

$$F_{QC}(\xi, \psi, t) = \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi - \Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t))^2}{2\sigma^2}} \delta(\xi - \Phi_\xi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \right]$$

donde hay que notar que cada una de las trayectorias queda “pesada” con su probabilidad inicial (que es lo más natural desde el momento en que hemos supuesto la temperatura

del reservorio constante<sup>55</sup>).

A partir de aquí, para calcular la evolución de la pureza del sistema a lo largo del tiempo, se puede proceder de forma similar al caso equiprobable. La distribución marginal  $F_Q(\psi, t)$  tomará la forma

$$F_Q(\psi, t) = \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \right]$$

La función asociada a la matriz densidad  $f_\rho(\eta, t)$  será

$$\begin{aligned} f_\rho(\eta, t) &= \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \int_{M_Q} d\mu_Q \delta(\psi - \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \frac{\langle \eta | \psi \rangle \langle \psi | \eta \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right] \\ &= \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \frac{|\langle \eta | \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t) \rangle|^2}{\|\Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)\|^2} \right] \end{aligned}$$

y como consecuencia, la pureza a un tiempo  $t$  resultará como

$$\begin{aligned} \langle \rho(t) \rangle &= \int_{M_Q} d\mu_Q F_Q(\psi, t) e_\rho(\psi, t) \\ &= \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\xi_0^j - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \right)^{-2} \sum_{k,l=1}^N \left[ e^{-\frac{(\xi_0^k - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{(\xi_0^l - \bar{\xi}_0)^2}{2\sigma^2}} \frac{|\langle \Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t) | \Phi_\psi^*(\xi_0^l, \psi_0; t) \rangle|^2}{\|\Phi_\psi^*(\xi_0^k, \psi_0; t)\|^2 \|\Phi_\psi^*(\xi_0^l, \psi_0; t)\|^2} \right] \end{aligned}$$

Hay que destacar que, al igual que en el caso equiprobable, la pureza evoluciona de acuerdo a las trayectorias del sistema (que es donde se encuentra la dependencia temporal). Sin embargo aquí tenemos un parámetro más,  $\sigma$  que es el que representa la temperatura del sistema.

Utilicemos de esta forma, para nuestra representación, una función hamiltoniana similar a la vista

$$f_H(R, P, q^1, q^2, p_1, p_2) = P^2 + \frac{1}{2} \langle \psi | H_e(R) | \psi \rangle = P^2 + \frac{1}{2} \langle \psi | \sigma_z + \epsilon \cos(R) \sigma_x | \psi \rangle$$

y un total de  $N = 21$  condiciones iniciales para nuestro sistema clásico.

<sup>55</sup>Para una segunda aproximación, en la que se incorporaran efectos de correlación entre reservorio y subsistema cuántico, habría que hacer depender la densidad de probabilidad  $F_Q(\psi, t)$  de las posiciones de los núcleos en cada instante de tiempo, redefiniendo de la misma forma la normalización a cada paso de integración.

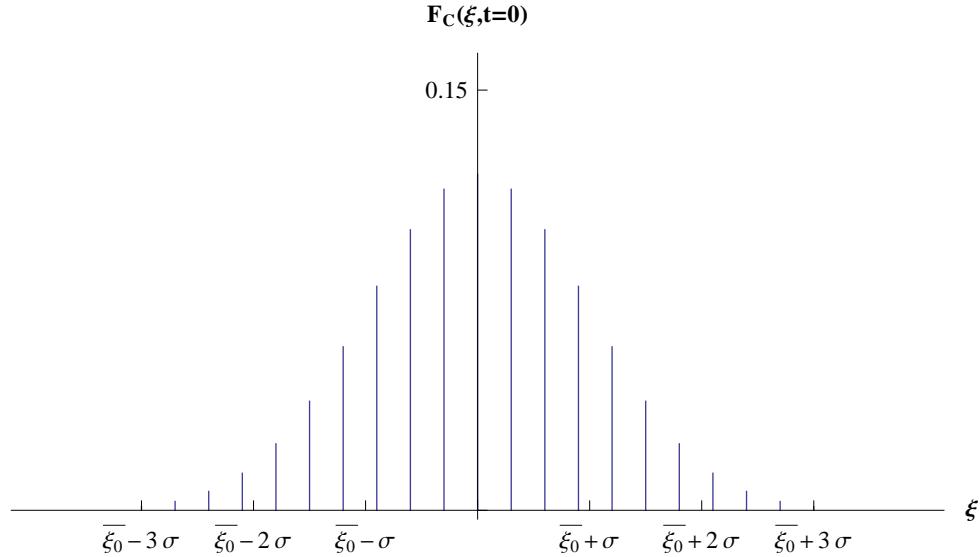


Figura 2. Densidad de probabilidad inicial para el subsistema clásico a una temperatura  $T = \sigma$ .

- A partir de un valor concreto de  $\bar{\xi}_0 = (R, P)$ , que serán la posición y momento teórico de nuestro átomo a la temperatura dada, se han tomado 10 condiciones más a cada lado de la gaussiana, de manera equiespaciada, y hasta un valor de  $3\sigma$ .
- Para la parte cuántica se sigue tomando  $\psi_0 = (1, 0, 0, 0)$ .

La evolución de la pureza a lo largo del tiempo, y teniendo en cuenta al parámetro  $\sigma$  como la temperatura del sistema, será

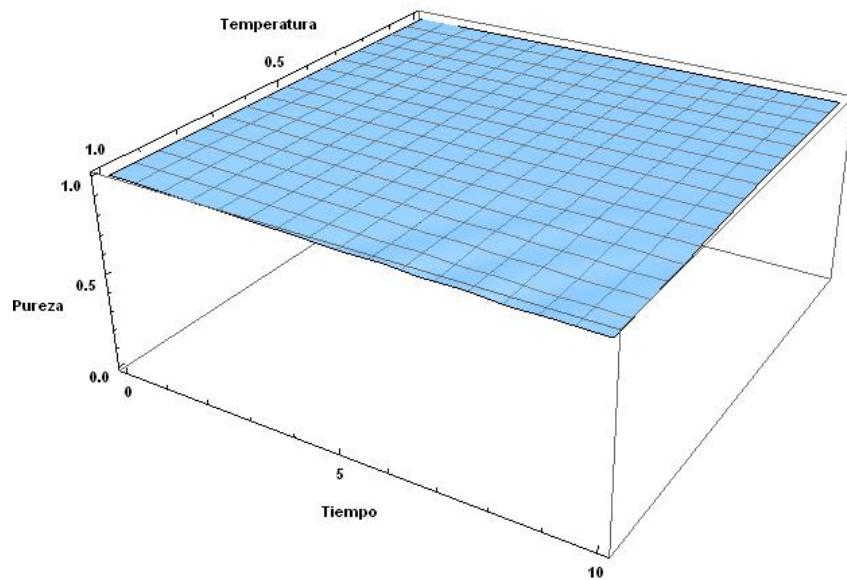


Figura 3. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople débil  $\epsilon = 0,1$ .

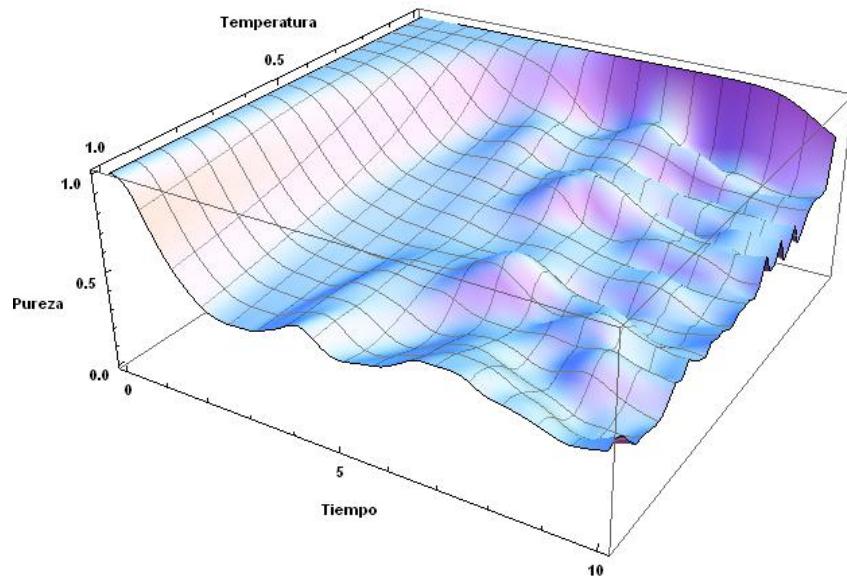


Figura 4. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople medio  $\epsilon = 1$ .

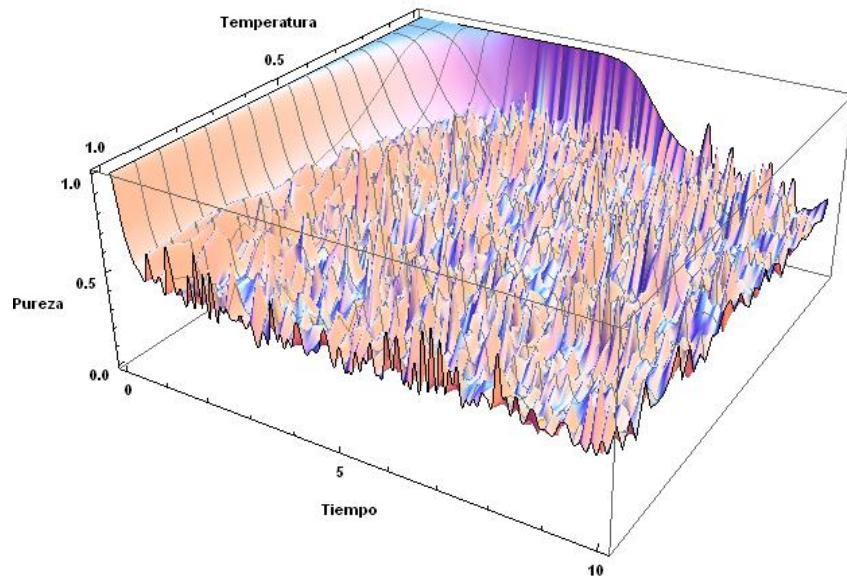


Figura 5. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople fuerte  $\epsilon = 10$ .

De la misma forma que para la distribución equiprobable, se muestra la pureza para un acople débil  $\epsilon = 0,1$ , un acople medio  $\epsilon = 1$  y un acople fuerte  $\epsilon = 10$ . Tal y como cabía esperar, para  $\epsilon = 0,1$  el sistema prácticamente no pierde su pureza, haciéndolo muy lentamente. Para un acople un poco mayor  $\epsilon = 1$  ya resulta evidente esta pérdida; mientras que para un acople fuerte  $\epsilon = 10$ , el sistema alcanza la pureza de equilibrio casi al instante.

No obstante, el hecho que cabe destacar de estas representaciones es la dependencia con la temperatura. Nuestra hipótesis de trabajo decía que a una mayor temperatura, cabría esperar una pérdida más rápida de la pureza. Y efectivamente, en cualquiera de los acoplos se puede observar que, cuanto mayor es el parámetro  $\sigma$ , más rápidamente decae la pureza del sistema.

A modo de comprobación, ahora que ya hemos cogido la idea intuitiva de cómo abordar el problema, podríamos complicarlo un poco más considerando un átomo similar al estudiado pero en un espacio bidimensional<sup>56</sup>. Los cálculos de la matriz densidad y de la pureza son exactamente los mismos. Sin embargo, habrá ligeros cambios tanto en la función hamiltoniana

$$f_H(R_x, R_y, P_x, P_y, q^1, q^2, p_1, p_2) = |P|^2 + \frac{1}{2} \langle \psi | \sigma_z + \epsilon \cos(|R|) \sigma_x | \psi \rangle$$

como en las condiciones iniciales del subsistema clásico<sup>57</sup>:

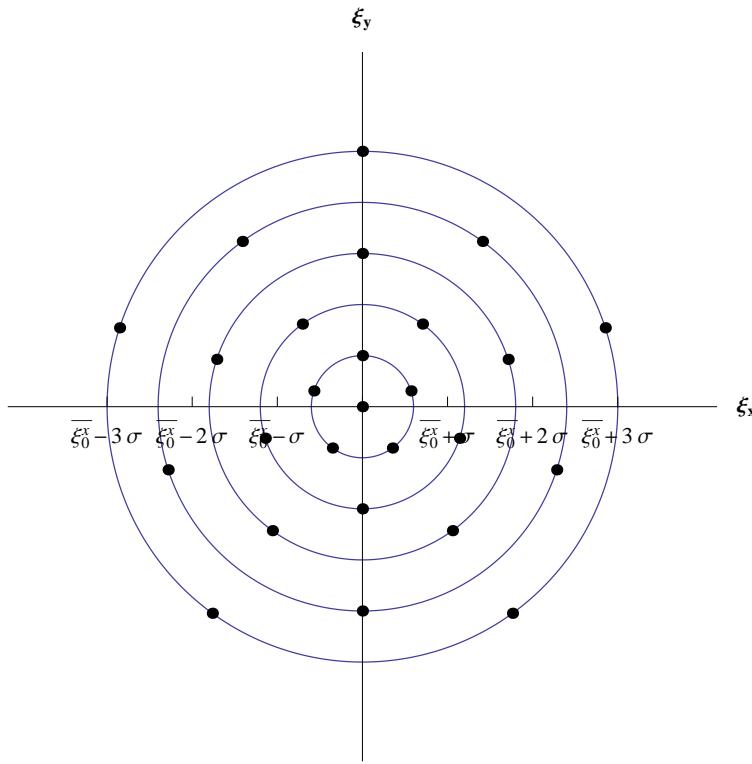


Figura 6. Densidad de probabilidad inicial para el subsistema clásico bidimensional a una temperatura  $T = \sigma$ . Planta.

<sup>56</sup>Pasaríamos directamente al caso tridimensional, pero los tiempos de computación son extremadamente largos.

<sup>57</sup>Ahora con  $N = 26$ .

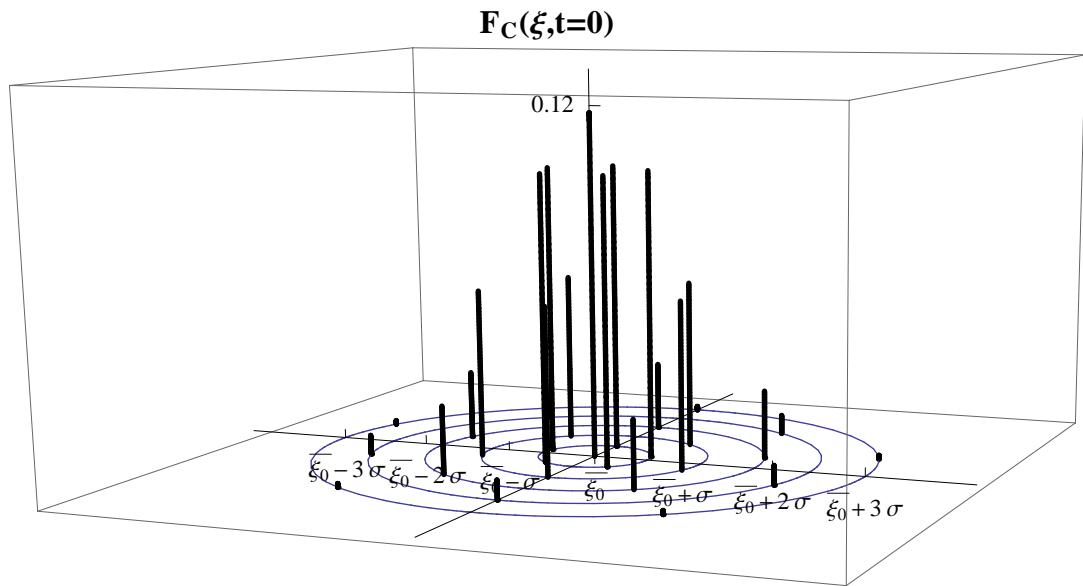


Figura 7. Densidad de probabilidad inicial para el subsistema clásico bidimensional a una temperatura  $T = \sigma$ . Perspectiva.

De esta forma, los resultados son:

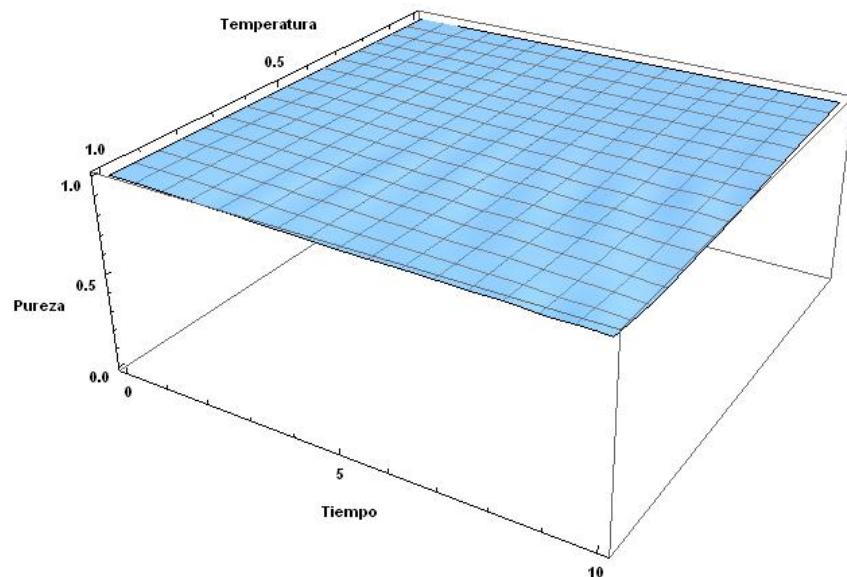


Figura 8. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople débil  $\epsilon = 0,1$ .

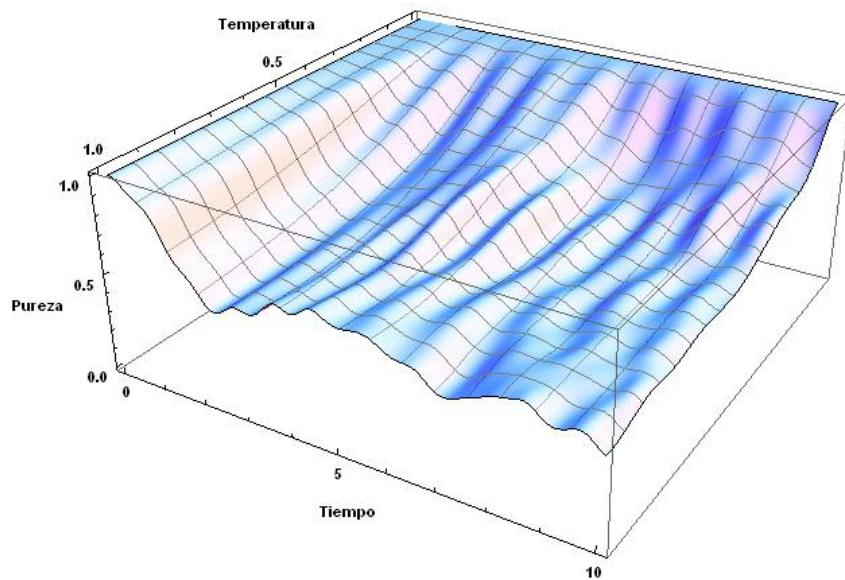


Figura 9. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople medio  $\epsilon = 1$ .

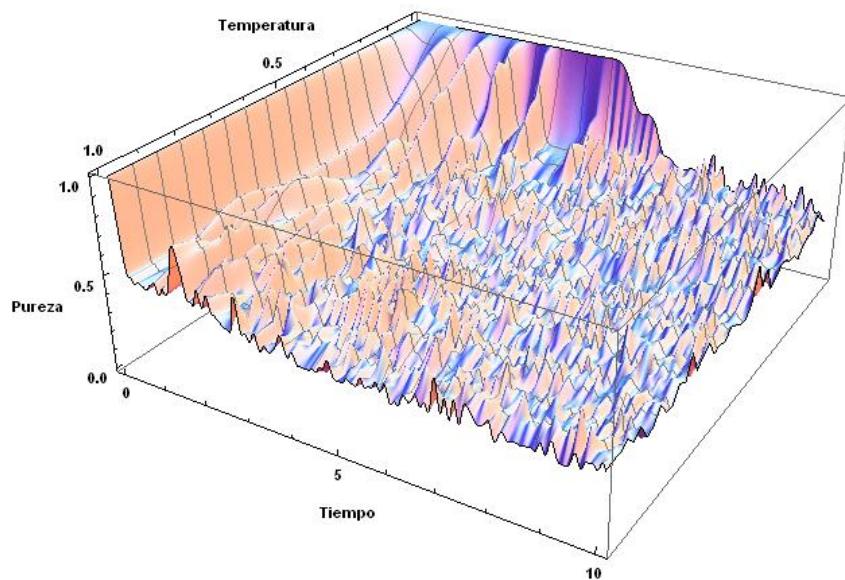


Figura 10. Evolución de la pureza de nuestro sistema molecular a lo largo del tiempo en función de la temperatura. Acople fuerte  $\epsilon = 10$ .

Dado que reflejan exactamente la misma información que en el caso unidimensional, podríamos dar por validada nuestra hipótesis:

*A mayor temperatura, más rápida es la pérdida de pureza de sistemas moleculares.*

Conviene recordar que los resultados en cualquier caso son fiables solamente de un modo cualitativo y que por lo tanto, no permiten ir mucho más allá. En cualquier ca-

so, está claro que las herramientas desarrolladas a lo largo de todo el trabajo nos han permitido hacer predicciones correctas sobre el comportamiento de nuestro sistema.

### 3. CONCLUSIÓN

En el trabajo se ha comenzado presentando el *Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica* como una herramienta poderosa con la que poder describir sistemas puramente cuánticos. En concreto, lo que ha permitido ha sido convertir un sistema lineal sobre un espacio de Hilbert y descrito por la ecuación de Schrödinger, en un sistema no lineal sobre una variedad simpléctica con un corchete de Poisson definido y descrito mediante las ecuaciones de Hamilton. El cambio no parece muy sorprendente en cuanto a que los dos formalismos parecen describir la misma dinámica; es más, parece incluso antiproductivo si pensamos en la pérdida de la estructura lineal del espacio de estados. Sin embargo, en seguida ha salido a la luz su potencialidad.

Como hemos visto, el modelo de Ehrenfest resulta una de las mejores opciones a la hora de describir sistemas mixtos clásico-cuánticos. Sin embargo, a pesar de resultar mucho más cómodo por las simplificaciones que hace sobre el sistema de estudio, también nos hemos dado cuenta de las limitaciones que supone. En nuestro caso, nos interesaba recuperar la información perdida sobre la evolución de la pureza, y eso sólo nos ha sido posible mediante conceptos estadísticos aplicados al modelo.

Aquí es donde entra en juego el *Formalismo Geométrico de la Mecánica Cuántica*, puesto que sin una descripción hamiltoniana de nuestro sistema completo<sup>58</sup>, nos hubiera resultado imposible hacer la ampliación del modelo y aplicar los objetos estadísticos definidos<sup>59</sup> sobre la forma tradicional de la dinámica de Ehrenfest. La razón es sencilla. Para la construcción de la mecánica estadística sobre sistemas mixtos, hay que encontrar una forma de traspasar la dinámica desde el espacio de observables (función hamiltoniana  $f_H$ <sup>60</sup>) hacia una densidad de probabilidad ( $F_{QC}(t)$ <sup>61</sup>) bien definida sobre un espacio de fases. Sin embargo, para la correcta definición de esta función, es necesario contar con un elemento de volumen que sea invariante temporal que permita integrar las probabilidades sobre ese espacio. Es así como, al haber descrito la dinámica del sistema como una dinámica hamiltoniana (tratando los dos subsistemas “como si fueran clásicos”), hemos conseguido que se respete el volumen simpléctico (por el teorema de Liouville) consiguiendo de esta manera la correcta construcción de  $F_{QC}$ . Bajo este hecho entre otros podemos entonces afirmar la potencialidad del formalismo geométrico.

Sin embargo, ¿por qué nos hemos visto en la necesidad de ampliar el formalismo de Ehrenfest para poder estudiar la evolución de la pureza?

Generalmente, cuando se quiere crear un modelo de dinámica mixta clásico-cuántica (MQCD), se comienza con una “destrucción” del sistema completo (separación en subsistemas) seguida de una “reconstrucción” que trata de recuperar las propiedades del sistema cuántico completo. La *decoherencia de estados* es una de esas propiedades que tratan de recuperar la mayoría de modelos, pues es sumamente significativa para un modelo que pretenda ser realista: es la que permite describir estados entrelazados dentro del sistema

<sup>58</sup>No sólo de la parte clásica, sino también de la parte cuántica.

<sup>59</sup>Objetos puramente dentro del marco de la Mecánica Estadística **Clásica**.

<sup>60</sup>Capaz de describir los **microestados** del sistema en cualquier instante de tiempo.

<sup>61</sup>Capaz de describir el **macroestado** del sistema en cualquier instante de tiempo.

completo. Como consecuencia de ello, mientras que la forma tradicional del modelo de Ehrenfest sólo contempla la existencia de estados separables, una buena “reconstrucción” debería contemplar también una mezcla estadística de los mismos, llevándonos así a una pérdida de pureza del sistema. Es por ello que en nuestro estudio hemos querido comenzar con este pequeño paso, contemplando en el modelo la evolución de la pureza, un ingrediente necesario para la decoherencia. La solución al problema último podría encontrarse también en nuestro formalismo geométrico, es cuestión de “*seguir descubriendolo*”.

Como posible mejora de los cálculos realizados sobre la influencia de la temperatura, cabría mejorar la aproximación hecha a la distribución gaussiana, pensando en incluir efectos de correlación entre el reservorio (subsistema clásico) y la nube electrónica (subsistema cuántico). En ese caso, la influencia de la parte cuántica sobre la clásica ya no sería despreciable, y esta última no podría mantener la temperatura del sistema constante. En cada instante de tiempo, habría que considerar también la evolución del reservorio debida al acople de tal forma que

$$F_Q(\psi, t) = \left( \sum_{j=1}^N e^{-\frac{(\Phi_{\xi}^*(\xi_0^j, \psi_0; t) - \Phi_{\xi}^*(\bar{\xi}_0, \psi_0; t))^2}{2\sigma^2}} \right)^{-1} \sum_{k=1}^N \left[ e^{-\frac{(\Phi_{\xi}^*(\xi_0^k, \psi_0; t) - \Phi_{\xi}^*(\bar{\xi}_0, \psi_0; t))^2}{2\sigma^2}} \delta(\psi - \Phi_{\psi}^*(\xi_0^k, \psi_0; t)) \right]$$

Notar que en esta expresión, el “peso” de cada una de las trayectorias ya no se mantiene constante en el tiempo. Esto implicaría tener que renormalizar a cada paso de integración la función completa.

Otra posible mejora en el trabajo sería considerar un modelo más realista para la interacción entre electrones y núcleos, ya que sólamente he considerado para las simulaciones un sistema cuántico de dos niveles y éste no refleja el comportamiento de la ecuación “real”.

## Referencias

- [1] M. Nakahara. *Geometry, topology and physics*. IOP Publishing Ltd, 2003.
- [2] F. Scheck. *Mechanics: From Newton's Laws to Deterministic Chaos*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [3] R. Abraham and J.E. Marsden. *Foundations of Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [4] A. Ashtekar and T.A. Schilling. Geometrical Formulation of Quantum Mechanics. In *On Einstein's Path: Essays in Honor of Engelbert Schucking*. Springer, pages 23-65, 1999.
- [5] T.W.B. Kibble. Geometrization of Quantum Mechanics. *Communications in Mathematical Physics*, 65(2):189-201, 1979.
- [6] D.C. Brody and L.P. Hughston. Geometric Quantum Mechanics. *Journal of Geometry and Physics*. 38(1):19-53, 2001.
- [7] J. Clemente-Gallardo. The Geometrical Formulation of Quantum Mechanics. *Rev. Real Academia de Ciencias*. 67:51-103, Zaragoza, 2012.
- [8] J.F. Cariñena, J. Clemente-Gallardo and G. Marmo. Geometrization of Quantum Mechanics. *Theoretical and Mathematical Physics*. 152(1):894-903, 2007.
- [9] J. Clemente-Gallardo and G. Marmo. The Ehrenfest picture and the geometry of Quantum Mechanics. *Il Nuovo Cimento*. Vol.36C(3):35-52, 2013.
- [10] J.L. Alonso, A. Castro, J. Clemente-Gallardo, J.C. Cuchí, P. Echenique and F. Falceto. Statistics and Nosé formalism for Ehrenfest dynamics. *Journal of Physics A: Math. Theor.* 44, 395004, 2011.
- [11] F.A. Bornemann, P. Nettesheim and C. Schütte. Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics. *Journal of Chemical Physics*. 105(3), 1996.
- [12] R. Balescu. *Statistical Dynamics: Matter Out of Equilibrium*. London: Imperial College Press, 1997.
- [13] J.L. Alonso, J. Clemente-Gallardo, J.C. Cuchí, P. Echenique and F. Falceto. Ehrenfest dynamics is purity non-preserving: A necessary ingredient for decoherence. *Journal of Chemical Physics*. 137(5), 2012.
- [14] V. May and O. Kuhn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, 2011.

