



**Universidad
Zaragoza**

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**FORMALISMO GEOMÉTRICO DE LA MECÁNICA
CUÁNTICA Y SUS APLICACIONES**

Autor:

Carlos Bouthelieer Madre

Director:

Dr. Jesús Clemente-Gallardo

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

28 Junio 2017

Introducción y objetivos

La Mecánica Clásica se ha descrito tradicionalmente con elementos de Geometría Diferencial, mientras que para la Mecánica Cuántica se ha recurrido a Análisis Funcional y Álgebra. Para poder estudiar ambas bajo un marco matemático unificado se ha ido desarrollando desde los 70 la Formulación Geométrica de la Mecánica Cuántica, que presenta diferencias estructurales esenciales con respecto a la de la Mecánica Clásica. La estructura lineal que presenta el espacio de Hilbert \mathcal{H} es una de las diferencias más grandes y constituye uno de los aspectos más relevantes del formalismo.

Tras introducir esta formulación, se abordará el estudio de sistemas cuántico-clásico mixtos, lo que se conoce como Formalismo de Ehrenfest, bajo una estructura geométrica conjunta, la cual permitirá construir una mecánica estadística para el sistema mixto de modo análogo a como se hace en sistemas clásicos. En esta línea, introduciremos el *Hybrid Canonical Ensemble* como una generalización para sistemas mixtos del conjunto de Schrödinger-Gibbs definido para sistemas puro cuánticos.

Finalmente, mediante un Hamiltoniano en concreto, se mostrará la no-aditividad de los potenciales termodinámicos lejos del límite termodinámico para dicho *ensemble* y la relación de la no aditividad con el entrelazamiento de la parte cuántica como ocurre en el *ensemble* de Schrödinger-Gibbs.

Índice general

1. Formulación geométrica de la Mecánica Cuántica	3
1.1. El espacio de estados \mathcal{S}	3
1.2. Espacio de observables \mathcal{O}	7
1.3. La dinámica	8
2. Geometrización del formalismo de Ehrenfest y mecánica estadística	10
2.1. Formulación geométrica del formalismo de Ehrenfest	10
2.1.1. El espacio de estados \mathcal{S}	11
2.1.2. Espacio de observables \mathcal{O}	12
2.1.3. Estructura simpléctica	13
2.1.4. Dinámica	13
2.2. Mecánica estadística	14
2.2.1. Densidad de probabilidad	14
2.2.2. Valor esperado de observables	15
2.2.3. Matriz de densidad	15
2.2.4. Conjunto canónico Hybrid Canonical Ensemble y Schrödinger-Gibbs	16
3. Ejemplo de sistema mixto y resultados	18
3.1. Funciones termodinámicas del Hybrid Canonical Ensemble(HCE)	18
3.2. Sistema ejemplo	19
3.2.1. Funciones termodinámicas	20
3.2.2. No-aditividad: relación con el entanglement	21
4. Conclusiones	24

Capítulo 1

Formulación geométrica de la Mecánica Cuántica

Para reformular la Cuántica con un formalismo geométrico es principal identificar los ingredientes matemáticos fundamentales que la constituyen y que tendremos que adaptar al nuevo formalismo:

- Un espacio de estados \mathcal{S} , que se corresponde con el espacio proyectivo correspondiente al espacio de Hilbert \mathcal{PH} , i.e., el conjunto de rayos que constituyen los estados puros del sistema. En este trabajo se considerarán solo espacios de Hilbert de dimensión finita.
- Un espacio de observables \mathcal{O} que, de acuerdo con la formulación habitual, serán los operadores autoadjuntos sobre \mathcal{H} . Estos son los elementos del álgebra de Lie $u(\mathcal{H})$ del grupo unitario $U(\mathcal{H})$ asociado al espacio de Hilbert \mathcal{H} multiplicados por i .
- Un proceso de medida, que se entiende como una aplicación $\mathcal{O} \times \mathcal{S} \rightarrow \mathbb{R}$. Cuánticamente, podemos representar la medida como $(A, |\psi\rangle) \rightarrow \frac{\langle \psi | A \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$
- Una evolución temporal, por lo que requiere una ecuación diferencial cuyas soluciones definen trayectorias en el sistema físico. En la formulación cuántica tradicional en imagen de Schrödinger, esta ecuación es la ecuación de Schrödinger: $i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H|\psi\rangle$

Por consiguiente, el desarrollo que se hace a continuación es para sistemas con dimensión finita N y para la imagen de Schrödinger, si bien la imagen de Heisenberg también se puede geometrizar[2]. Este capítulo se encuentra más extensivamente explicado en [2] y [5].

1.1. El espacio de estados \mathcal{S}

Para introducir el punto de vista de la variedad real de forma análoga a la construcción de la mecánica clásica es necesario realificar el espacio de Hilbert $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathcal{R}} := M_Q$, preservando la

estructura compleja mediante un tensor (1,1) J en dicha variedad real M_Q que cumple $J^2 = -Id$.

Tengamos en cuenta que debido a que el espacio de Hilbert es un espacio vectorial se puede identificar el espacio tangente $T_\phi \mathcal{H}$ en un determinado punto $\phi \in \mathcal{H}$ con el propio espacio de Hilbert $T_\phi \mathcal{H} \sim \mathcal{H} \Rightarrow T\mathcal{H} \sim \mathcal{H} \times \mathcal{H}$. Al ser un espacio lineal sólo es necesaria una carta para definir coordenadas sobre todo \mathcal{H} , por lo que la elección de una determinada base compleja servirá a lo largo de todo el trabajo.

Veamos cuál es la relación de las coordenadas de la variedad realificada con la variedad compleja. Considerando una base $\{|z_k\rangle\}$, teniendo en cuenta que cada coordenada en dicha base es compleja y separando cada una de dichas coordenadas en componente real e imaginaria, tenemos las coordenadas en M_Q :

$$|\psi\rangle = \sum_k \psi_k |z\rangle = \sum_k (\psi_k^R + i\psi_k^I) |z\rangle$$

Donde ψ_k^R y ψ_k^I son reales, cuando ψ_k era compleja, por lo que hemos realificado la variedad:

$$\{\psi_1, \dots, \psi_n\} \in \mathcal{H} \mapsto \{\psi_1^R, \dots, \psi_n^R, \psi_1^I, \dots, \psi_n^I\} \in M_Q$$

Vemos entonces que $\mathcal{H} \sim \mathbb{C}^n$ y que $M_Q \sim \mathbb{R}^{2n}$. En adelante, a las coordenadas ψ_k^R y ψ_k^I las llamaremos q^k y p_k respectivamente por analogía con las coordenadas en mecánica clásica y para definir una expresión para la forma simpléctica análoga a la de \mathbb{R}^{2n} , según el teorema de Darboux, como se muestra en el capítulo 4 del anexo.

Un campo vectorial en el espacio de Hilbert X_A queda definido por una aplicación lineal A del siguiente modo:

$$A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \quad X_A : \mathcal{H} \rightarrow T\mathcal{H} \sim \mathcal{H} \times \mathcal{H} \quad X_A : |\psi\rangle \mapsto (|\psi\rangle, A|\psi\rangle)$$

Para mantener la estructura algebraica presente en \mathcal{H} debemos incluir los siguientes tensores en M_Q :

- La estructura compleja la incluimos mediante el campo tensorial J que a cada punto $\phi \in M_Q$ es un tensor (1,1) constante $(\phi, J_\phi) = J(\phi)$ que sería el análogo en la variedad real a multiplicar por la unidad imaginaria un elemento de \mathcal{H} , por lo que en este caso $A \equiv i\mathbb{I}$. Esto es:

$$J_\phi : TM_Q \rightarrow TM_Q \quad |J_\phi(\psi)\rangle = i|\psi\rangle$$

La sección $J : \psi \mapsto (\phi, J_\phi)$, donde J_ψ define la estructura compleja en la fibra-espacio tangente en el punto ψ es efectivamente un campo tensorial que define una estructura compleja.

Bajo las coordenadas correspondientes a la elección de una base concreta sería:

$$J = \sum_{k=1}^n dq^k \otimes \frac{\partial}{\partial p_k} - dp_k \otimes \frac{\partial}{\partial q^k}$$

De donde es inmediato verificar que $J^2 = 1$.

- La estructura lineal se codifica en M_Q mediante el campo vectorial Δ , llamado campo de dilataciones, que se corresponde con $A = \mathbb{I}$:

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

Bajo la elección de la base anterior:

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

- A cada vector $\psi \in M_Q$ podemos asociarle un campo vectorial X_ψ sobre M_Q que asocie dicho vector ψ a cualquier punto ϕ de M_Q , es decir, la aplicación A devuelve una constante ψ , en este caso.

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

Donde se está utilizando que $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ son vectores del espacio tangente en el punto $|\phi\rangle$.

- De este modo, el tensor hermítico $\langle \cdot, \cdot \rangle$ del espacio vectorial complejo \mathcal{H} , puede escribirse en términos geométricos como:

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

donde g y ω son los campos definidos localmente como

$$\begin{aligned} g_\phi(X_{\psi_1}(\phi), X_{\psi_2}(\phi)) &= g_\phi(\psi_1, \psi_2) = \text{Re}(\langle \psi_1, \psi_2 \rangle) & \forall \phi \in M_Q \\ \omega_\phi(X_{\psi_1}(\phi), X_{\psi_2}(\phi)) &= \omega_\phi(\psi_1, \psi_2) = \text{Im}(\langle \psi_1, \psi_2 \rangle) & \forall \phi \in M_Q. \end{aligned}$$

Para alguien no familiarizado con la notación geométrica, tal vez resulte más intuitivo ver cómo cambian g y ω las coordenadas en una determinada base reproduciendo así el producto hermítico, como se explica en el capítulo 3 del anexo. Donde h , es hermítico y no degenerado, g es un tensor simétrico bilineal no degenerado y ω es un tensor antisimétrico bilineal no degenerado, todos ellos dos veces covariantes.

Por ello, (M_Q, g) constituye una variedad Riemanniana, mientras que (M_Q, ω) es una variedad simpléctica. Añadiendo la estructura compleja, que es compatible con g y ω en este sentido:

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

vemos que (J, g, ω) definen una estructura de Kähler, que es la que traduce el producto hermitico a lenguaje geométrico.

La versión covariante de estos tensores presenta las siguientes expresiones coordenadas:

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

- Otro elemento importante de la Mecánica Cuántica es que los estados físicos son independientes de la fase global del elemento del espacio de Hilbert escogido para representarlo. Geométricamente introducimos la multiplicación por una fase global como el campo tensorial $\Gamma : M_Q \rightarrow M_Q$ correspondiente a la aplicación $i\mathbb{I} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ y que por tanto cumple $\Gamma = J(\Delta)$ como una transformación cuyo generador infinitesimal es:

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

Pues un cambio de fase global implica un cambio en el ángulo del número complejo expresado en forma polar que representa el estado, siendo estos números complejos cada una de las coordenadas en \mathcal{H} .

Las curvas integrales de este campo Γ serán todos los estados de M_Q que son equivalentes a un punto de esta curva integral por una multiplicación de fase total y por tanto representan un único estado físico. Del mismo modo, las curvas integrales del campo de dilataciones Δ será el conjunto de estados equivalentes a un único estado físico debido a una dilatación, i.e. los resultantes de escalar su módulo.

La relación entre Δ y Γ nos resulta especialmente interesante:

$$\Gamma = J(\Delta).$$

Así pues, podemos afirmar que ambos campos vectoriales conmutan y generan una distribución integrable sobre la variedad M_Q , por lo que constituyen una foliación. Definimos la variedad cociente identificando aquellos puntos que pertenecen a una misma órbita de los generadores Γ y Δ , pues estos puntos son la sección escogida como base del fibrado, donde la fibra contiene todos los estados físicamente equivalentes hallados mediante la multiplicación del elemento de la base por un número complejo no nulo. Dicho toscamente, dicha fibra la constituyen, *grosso modo*, "las curvas integrales de $\Gamma \times$ las curvas integrales de Δ ". Este es el modo en el que se implementa el convenio de norma y de fase global propio de la mecánica cuántica en la formulación geométrica, quedándonos solo con un elemento representación de todos los equivalentes bajo estas simetrías.

A este espacio cociente lo denominamos espacio proyectivo \mathcal{P} y sus puntos representan los estados físicos puros de un sistema cuántico que denotaremos como $[\psi]$.

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

Con esto no solo hemos geometrizado el espacio de estados:

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

sino que hemos introducido el espacio proyectivo como una variedad cociente.

1.2. Espacio de observables \mathcal{O}

En Mecánica Clásica, los observables son funciones reales actuando sobre el espacio de fases que devuelven un número real, la medida. En Mecánica Cuántica tradicional, los observables son operadores hermíticos y lineales sobre el espacio de Hilbert, por lo que sus autovalores son reales y por tanto también lo es su valor esperado. En nuestro espacio de fases realificado M_Q , análogamente al caso clásico, los observables se implementan de la siguiente manera:

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

Si A es un operador arbitrario, entonces f_A pertenece al conjunto de funciones cuadráticas en M_Q y, de forma general, sus autovalores y valores esperados serán complejos. Si A pertenece al subconjunto de observables, f_A pertenecerá al subconjunto \mathcal{F} de funciones cuadráticas reales asociado al subconjunto de operadores hermíticos.

Para geometrizar la imagen de Heisenberg una posibilidad sería caracterizar las estructuras algebraicas que el conjunto de operadores sobre \mathcal{H} y sus funciones cuadráticas asociadas sobre M_Q presentan, pues la dinámica tiene lugar en este caso sobre el espacio de observables.

Las funciones, para representar magnitudes físicas reales, deben corresponderse con funciones que sean constantes, sobre las fibras del fibrado $\pi : M_Q \rightarrow \mathcal{P}$, de este modo, concluimos que las funciones relevantes desde un punto de vista físico son:

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

Estas funciones sobre M_Q se encuentran en correspondencia uno a uno con funciones sobre el espacio proyectivo \mathcal{P} y ya no son cuadráticas, como es de esperar, pues \mathcal{P} ya no presenta la estructura lineal de M_Q .

Para recuperar los autovalores y autovectores de los operadores representados como funciones de M_Q , tenemos en cuenta que los autovectores serán tales que $de_A(\phi_A) = 0$ si y solo si ϕ_A es autovector de A . Por definición, el autovalor será $e_A(\phi_a)$. Hay que tener en cuenta que la invarianza de e_A al multiplicar por una fase $U(1)$ implica que los puntos críticos con autovalor no degenerado forman un círculo sobre la esfera de vectores normalizados, luego, sobre todo M_Q sin restricciones de norma, constituyen el cono de rayos que pasan por dicho círculo desde el origen (norma 0) con este punto excluido y que, en el espacio proyectivo, se corresponde a un único punto.

La acción de Ω , versión contravariante de ω , y de G , versión contravariante de g , sobre uno-formas son las siguientes:

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

Donde Ω define por lo tanto una estructura de Poisson sobre el conjunto de funciones cuadráticas y G una estructura riemanniana:

$$\Omega = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial q^k} \wedge \frac{\partial}{\partial p_k} \right) \quad G = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial q^k} \otimes \partial q^k + \frac{\partial}{\partial p_k} \otimes \partial p_k \right)$$

que utilizaremos en la dinámica.

En relación con los observables y el espacio proyectivo tenemos los proyectores, según se explica en el capítulo 2 del anexo. Para funciones sobre el espacio proyectivo, la estructura de Kähler sobre el conjunto de funciones cuadráticas (campo Ω) debería sustituirse por la estructura de Kähler para funciones sobre el espacio proyectivo. Para ello, construiremos en primer lugar una $\Omega_{\mathcal{P}}$ y una $G_{\mathcal{P}}$ sobre M_Q que sean constantes a lo largo de las curvas integrales tanto de Δ como de Γ . Esto implica que $\mathcal{L}_{\Delta}(G_{\mathcal{P}}) = \mathcal{L}_{\Delta}(\Omega_{\mathcal{P}}) = \mathcal{L}_{\Gamma}(G_{\mathcal{P}}) = \mathcal{L}_{\Gamma}(\Omega_{\mathcal{P}}) = 0$. Esto ya ocurre de forma natural para Γ , pero no para Δ .

Las funciones sobre M_Q cumplen $\mathcal{L}_{\Delta}(f_A) = 2f_A$ y, como se divide entre la norma, las funciones sobre el proyectivo cumplen $\mathcal{L}_{\Delta}(e_A) = 0$, porque ya son funciones de grado 0, invariantes bajo dilataciones y bajo cambios de fase ($\mathcal{L}_{\Omega}(e_A) = 0$). De este modo, como $\mathcal{L}_{\Delta}G = -2G$ es intuitivo introducir, para hacerla de grado 0:

$$\begin{aligned} G_{\mathcal{P}} &= \langle \psi | \psi \rangle G & \mathcal{L}_{\Delta}G_{\mathcal{P}} &= 0, \text{ análogamente} \\ \Omega_{\mathcal{P}} &= \langle \psi | \psi \rangle \Omega & \mathcal{L}_{\Delta}\Omega_{\mathcal{P}} &= 0 \end{aligned}$$

que siguen siendo invariantes bajo cambio de fase global, pero ahora también lo son bajo dilataciones. Sin embargo, al construir un producto hermítico, debemos incluir que los campos Δ y Γ tengan norma nula, por lo que redefinimos:

$$\begin{aligned} G_{\mathcal{P}} &= \langle \psi | \psi \rangle G - (\Gamma \otimes \Gamma + \Delta \otimes \Delta) & \mathcal{L}_{\Delta}G_{\mathcal{P}} &= 0 & \mathcal{L}_{\Gamma}G_{\mathcal{P}} &= 0 \\ \Omega_{\mathcal{P}} &= \langle \psi | \psi \rangle \Omega - (\Gamma \otimes \Delta - \Delta \otimes \Gamma) & \mathcal{L}_{\Delta}\Omega_{\mathcal{P}} &= 0 & \mathcal{L}_{\Gamma}\Omega_{\mathcal{P}} &= 0 \end{aligned}$$

Con esto lo que hemos hecho es definir los campos tensoriales sobre M_Q de forma que no varíen a lo largo de las curvas integrales de G y Γ . Para llevarlos sobre el proyectivo, basta con hacer:

$$\pi_*G_{\mathcal{P}} \quad \pi_*\Omega_{\mathcal{P}} \quad \pi_*J_{\mathcal{P}}$$

teniendo en cuenta que $J_{\mathcal{P}} = J$ por ser constante sobre la fibra y que π_* es la aplicación equivalente a $\pi : M_Q \rightarrow \mathcal{P}$ sobre el espacio de observables, es decir, la que lleva los campos tensoriales covariantes sobre M_Q a los campos tensoriales covariantes sobre el proyectivo.

1.3. La dinámica

Sea f_H la función asociada al operador Hamiltoniano

$$f_H(\phi) = \frac{1}{2}\langle \phi | H\phi \rangle.$$

Sea el campo vectorial X_H definido como

$$X_H = \hbar^{-1}\Omega(df_H, \cdot) = \hbar^{-1}\{H, \cdot\}.$$

Teorema 1 *Sea f_H la función asociada al operador Hamiltoniano*

$$f_H(\phi) = \frac{1}{2}\langle \phi | H\phi \rangle.$$

Sea el campo vectorial X_H definido como

$$X_H = \hbar^{-1}\Omega(df_H, \cdot) = \hbar^{-1}\{H, \cdot\}.$$

Las curvas integrales de X_H sobre M_Q se corresponden con las soluciones de la ecuación de Schrödinger.

Ver capítulo 1 del anexo para un desarrollo explícito de esta correspondencia. Esta misma ecuación dinámica se puede hacer sobre el proyectivo, asociando a X_H en lugar de f_H , e_H , por lo que debemos usar la estructura de Poisson $\Omega_{\mathcal{P}}$ del conjunto de funciones sobre el proyectivo, tal y como se ha definido en la sección anterior: $X_{e_H} = -\Omega_{\mathcal{P}}(de_H, \cdot)$

Es también importante ver que los campos hamiltonianos $X_A = \Omega\{df_A, \cdot\}$ preservan g pues $\mathcal{L}_{X_A}(g) = 0$ (por lo que se llaman campos de Killing), así como J y ω , por lo que podemos llamarlos campos de Kähler y tanto el elemento de volumen riemanniano como el elemento de volumen simpléctico serán invariantes bajo la acción de campos Hamiltonianos y, en concreto, de la dinámica.

Capítulo 2

Geometrización del formalismo de Ehrenfest y mecánica estadística

2.1. Formulación geométrica del formalismo de Ehrenfest

Es ampliamente conocido que la resolución de la ecuación de Schrödinger de sistemas cuánticos grandes, con muchos componentes, es imposible, por lo que es necesario recurrir a aproximaciones o simplificaciones del sistema. Un ejemplo de esto es que sólo el átomo de hidrógeno presenta solución exacta de la ecuación de Schrödinger (y ya en él hay que incluir la estructura fina mediante teoría de perturbaciones). En el Helio y átomos multieléctricos se requieren aproximaciones y el uso de teoría de perturbaciones.

Una de las aproximaciones más comunes es hacer tender parte del sistema cuántico al límite clásico, obteniendo así un sistema cuántico-clásico mixto. Esto se suele aplicar en sistemas moleculares, considerando cuánticos únicamente los electrones más externos y clásico el núcleo y los electrones internos. De este modo, se modelan cuánticamente los electrones responsables del comportamiento químico (capa de valencia) y clásicamente el resto del átomo, lo que resulta interesante para introducir cálculos *ab initio* en mecánica molecular más viables computacionalmente.

El formalismo de Ehrenfest es una de las representaciones más usadas de estos sistemas clásico-cuántico mixtos y, conceptualmente, consiste en lo siguiente. Consideremos un Hamiltoniano cuántico del sistema completo:

$$H(r, R) = \sum_j \frac{-\hbar^2 \nabla_j^2}{2M_j} + H_q(\vec{r}, \vec{R}),$$

donde H_q contiene la energía cinética y potencial de las partículas asociadas a r 's (electrones) y la potencial de las asociada a la interacción r - R (electrón núcleo). Si la función de ondas total es separable y la parte correspondiente a los núcleos Ψ_N se puede aproximar a una delta de Dirac centrada en su posición promedio R_J [4], podemos llevar al límite clásico la parte de los núcleos, cuyos observables posición y momento $\{R_J, -i\hbar \nabla_J\}$ se sustituirán por las coordenadas clásicas $\{R_J, P_J\}$. En el ejemplo arquetípico de los núcleos de un átomo se puede hacer porque el núcleo es prácticamente puntual respecto a la función de ondas de los electrones, la función de ondas total es separable y por lo tanto podemos aproximar la parte nuclear a una delta centrada en el

centro de masas. Otro factor importante en esta aproximación es el ratio de masas entre elementos cuánticos y "hechos clásicos"; cuanto mayor sea el cociente de masas entre la parte cuántica y la parte clásica mejor será la aproximación, pues la dinámica de la parte cuántica será inmediata frente a la escala de tiempos de la parte clásica, por lo que las funciones de onda cuánticas se adaptarán inmediatamente.^a las comparativamente lentas variaciones de las variables clásicas. De este modo tenemos que

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

da la evolución de la parte clásica, de modo que

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

mientras que la parte que sigue siendo cuántica evoluciona según H_q :

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

Por ejemplo, en la aproximación de Born-Oppenheimer, los núcleos se hacen clásicos y evolucionan clásicamente de acuerdo al valor esperado de la función de ondas cuántica del llamado hamiltoniano electrónico, de la forma que se ha indicado. Este hamiltoniano contiene, entre otras cosas, el potencial electrostático de atracción núcleo-electrón, que depende tanto de \vec{r} , como de \vec{R} , por lo que, al regir la evolución temporal de las funciones de ondas, estas dependen de la posición de los núcleos.

Nótese que la linealidad característica de la mecánica cuántica desaparece por el acoplo con parte clásica. Nuestro objetivo es probar que podemos considerar esta evolución como un sistema Hamiltoniano, para ello debemos contar con los siguientes elementos y geometrizarlos:

- Una variedad diferencial que sea el espacio de estados \mathcal{S} , teniendo en cuenta que dichos estados son mixtos clásico-cuánticos.
- Una estructura simpléctica que defina un corchete de Poisson $\{\cdot, \cdot\}$.
- Una función $f_H \in C^\infty(\mathcal{S})$ que actúe como función hamiltoniana.
- Traducir la ecuación de Schrödinger de la parte cuántica y la parte clásica como las curvas integrales de un mismo campo hamiltoniano. Como la parte clásica ya será así, tendremos una estructura hamiltoniana para el sistema mixto.

Dado que en el capítulo anterior ya hemos construido el formalismo geométrico de la Mecánica Cuántica y conocemos la formulación geométrica de la Mecánica Clásica (ver capítulos 4 y 5 del anexo), la formulación geométrica de sistemas mixtos es inmediata.

2.1.1. El espacio de estados \mathcal{S}

El **subsistema clásico** podrá describirse mediante una variedad diferenciable M_C asociada a su espacio de fases, cuya dimensión será par y proporcional al número de partículas presentes. Es decir, si tenemos N_C partículas clásicas

$$\left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_C}, \vec{P}_1, \dots, \vec{P}_{N_C}\right) \in M_C \quad \Rightarrow \quad \dim(M_C) = 2 \cdot 3N_C$$

Además podemos definir una estructura simpléctica que permite construir un paréntesis de Poisson en el espacio de funciones sobre M_C .

El **subsistema cuántico** lo abordaremos, de acuerdo a la sección anterior, lo representaremos mediante el espacio de estados físicos, i.e. la variedad de Kähler M_Q . Como $\mathcal{H} \sim \mathbb{C}^{\dim(\mathcal{H})}$, $M_Q \sim \mathbb{R}^{2 \times \dim(\mathcal{H})}$.

El espacio de estados será el producto cartesiano de ambas variedades:

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

Al utilizar el producto cartesiano ambos subsistemas se tratan de manera separada y no podemos incluir ningún tipo de entrelazamiento entre parte clásica y cuántica.

2.1.2. Espacio de observables \mathcal{O}

Los observables del sistema mixto serán funciones definidas sobre el espacio de estados $\mathcal{S} = M_C \times M_Q$. En el sistema cuántico, las funciones que tenían significado físico eran:

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

por lo que vemos que una función $f \in C^\infty(M_C \times M_Q)$ es el valor esperado de un operador lineal sobre \mathcal{H} que depende de las variables clásicas.

$$\begin{aligned} f : M_C \times M_Q &\rightarrow f_{(\vec{R}, \vec{P})} : M_Q \rightarrow \mathbb{R} \\ f : ((\vec{R}, \vec{P}), \psi) &= f_{(\vec{R}, \vec{P})}(\psi) = \langle \psi | A(\vec{R}, \vec{P}) | \psi \rangle \end{aligned}$$

Resumiendo,

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

siendo $A(\vec{R}, \vec{P})$ un operador hermítico sobre el espacio de Hilbert que constituye la fibra en dicho estado clásico en concreto.

Sin embargo, este conjunto presenta un problema: no es cerrado ni respecto al corchete de Poisson ni respecto a la dinámica no lineal de Ehrenfest, por ello necesitamos un espacio más grande:

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

Este conjunto engloba al anterior, pero es más grande y lo podemos definir así debido a la invarianza bajo cambios de fase globales de $\mathcal{F}(M_Q)$. Con esta definición se solucionan los problemas anteriores, pero contiene elementos sin ningún significado físico que se incluyen únicamente para poder hacer que el conjunto sea un álgebra de Poisson. Dentro de este conjunto hay subálgebras, como las formadas por las funciones que solo dependen de las coordenadas clásicas (\mathcal{O}_C), o solo de las cuánticas (\mathcal{O}_Q) o que se forman por una combinación lineal de las anteriores (\mathcal{O}_{Q+C}).

2.1.3. Estructura simpléctica

Como sabemos, ya hay definidas sendas estructuras simplécticas en el subsistema clásico y en el subsistema cuántico, que llamaremos ω_C y ω_Q , por ello, definimos la estructura simpléctica del sistema conjunto como el pullback de las estructuras simplécticas de los subespacios factores al espacio producto:

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

Por ello, el corchete de Poisson del sistema total será $\{\cdot, \cdot\} = \{\cdot, \cdot\}_C + \hbar^{-1}\{\cdot, \cdot\}_Q$ definiendo una estructura de Poisson sobre el espacio de observables definido anteriormente. Hemos definido que $f \in \mathcal{O} \Leftrightarrow \Gamma_Q f = 0$. Esta condición puede reescribirse como $\Gamma_Q f = 0 \Leftrightarrow \{f_{||}, f\} = 0$ con $f_{||} = q^{k^2} + p_k^2$. Con esta definición de los elementos de \mathcal{O} podemos ver que, efectivamente, el espacio de observables es cerrado para el corchete de Poisson. Sean f, g elementos del espacio de observables:

$$\{f_{||}, \{f, g\}\} = -\{g, \{f_{||}, f\}\} - \{f, \{g, f_{||}\}\} = 0 \Leftrightarrow \{f, g\} \in \mathcal{O}$$

Así, \mathcal{O}_C , \mathcal{O}_Q y \mathcal{O}_{C+Q} , son estructuras cerradas bajo este corchete de Poisson, constituyendo subálgebras de Poisson dentro de \mathcal{O} .

2.1.4. Dinámica

Habiendo definido el espacio de estados, el espacio de observables y el corchete de Poisson e inspirándonos en el modelo de Ehrenfest, definimos la función Hamiltoniana como:

$$f_H(\vec{R}, \vec{P}, \vec{r}, \vec{p}) = \sum_J \frac{P_J^2}{2M_J} + \langle \psi | H_q(\vec{R}) | \psi \rangle$$

La evolución de un operador f vendrá dada por $\dot{f} = \{f_H, f\}$. Obviamente la dinámica también respeta el espacio de observables definido, pues $f_H, f \in \mathcal{O}$. En concreto, la dinámica de las coordenadas es:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{R}} &= \{f_H, \vec{R}\} = \frac{\partial f_H}{\partial \vec{P}} = M^{-1} \vec{P} \\ \dot{\vec{P}} &= -\{f_H, \vec{P}\} = -\vec{\nabla}(\langle \psi | H_q(\vec{R}) | \psi \rangle) \\ \dot{q}^k &= \{f_H, q^k\} = \hbar^{-1} \frac{\partial f_H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k &= \{f_H, p_k\} = -\hbar^{-1} \frac{\partial f_H}{\partial q^k} \end{aligned}$$

Vemos que para la parte clásica reproducimos las ecuaciones de Hamilton en el formalismo de Ehrenfest y, para la parte cuántica, mantenemos la estructura del capítulo anterior. Con esto, hemos definido la dinámica de Ehrenfest mediante las curvas integrales de un campo vectorial hamiltoniano sobre una variedad de Poisson, de modo análogo a como se construyen tradicionalmente los sistemas clásicos. La parte cuántica podría considerarse también sobre el espacio proyectivo sin más que considerar la función e_H en lugar de la función f_H y la dinámica estará determinada por el tensor $\Omega_{\mathcal{P}}$ en lugar por Ω .

2.2. Mecánica estadística

Gracias precisamente a haber construido la dinámica de sistemas mixtos de forma geométrica formalmente análoga a la de sistemas clásicos estándar, resulta intuitivo construir una mecánica estadística de forma similar a el caso clásico.

Es importante tener en cuenta que en el modelo de Ehrenfest, si bien sí describimos la interacción entre la parte clásica y la cuántica mediante el hamiltoniano H_Q , no podemos describir entrelazamiento entre la parte que ha sido llevada al límite clásico y la parte que se ha mantenido cuántica, pues hemos sustituido el producto tensorial $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q \otimes \mathcal{H}_C$ por un producto cartesiano $M_C \times M_Q$. Sin embargo, al introducir una mecánica estadística, sí podemos recuperar, parcialmente, los efectos del entrelazamiento[3].

2.2.1. Densidad de probabilidad

Para definir cualquier mecánica estadística necesitamos en primer lugar una densidad de probabilidad sobre nuestro espacio de estados. Evidentemente $F_{QC} \in \mathcal{O}$. Para poder integrar esta densidad de probabilidad y obtener probabilidad de un subconjunto del espacio de fases, necesitamos un elemento infinitesimal de volumen de dicho espacio de fases, que construimos naturalmente como

$$d\mu_S = d\mu_{M_Q} d\mu_{M_C},$$

donde $d\mu_{M_Q} d\mu_{M_C}$ son los elementos infinitesimales de volumen en M_Q y M_C respectivamente y los escogemos como elementos de volumen simplécticos $d\mu_{M_C} = \omega_C \wedge \dots \wedge \omega_C$ y $d\mu_{M_Q} = \omega_Q \wedge \dots \wedge \omega_Q$, aunque se podría tomar elemento de volumen riemanniano para la parte cuántica, como se explica en el primer capítulo.

En adelante denominaremos ξ a las coordenadas del subsistema clásico y ψ a las del subsistema cuántico. Veremos que se cumple que $\int_{M_C \times M_Q} F_{QC}(\psi, \xi) d\mu_{M_C} d\mu_{M_Q} = 1$.

Resulta inmediato que, si F_{QC} es la distribución de probabilidad sobre $M_C \times M_Q$, podemos definir las densidades de probabilidad marginales

$$\begin{aligned} F_Q(\psi) &= \int_{M_C} F_{QC}(\psi, \xi) d\mu_{M_C} \\ F_C(\xi) &= \int_{M_Q} F_{QC}(\psi, \xi) d\mu_{M_Q} \end{aligned}$$

Para ciertas aplicaciones, como la medida del entrelazamiento cuántico, es necesario utilizar la densidad de probabilidad condicional para tener distribuciones normalizadas en cada uno de los subsistemas. Por ejemplo, dado que $Pr(A, B) = pr(B) \cdot pr(A | B)$ tenemos que la probabilidad de obtener un determinado estado cuántico dado por ψ dado que ha salido un estado cuántico ξ será

$$F_Q^\xi(\xi, \psi) = \frac{F_{QC}(\psi, \xi)}{F_C(\xi)},$$

que cumple $\int_{M_Q} F_Q^\xi(\xi, \psi) d\mu_{M_Q} = 1 \quad \forall \xi$

Hay que tener en cuenta que en realidad la distribución del sistema completo no es factorizable en el producto de una distribución del sistema clásico y otra del cuántico, pues no son sistemas independientes y responden por tanto a una probabilidad combinada. Es por esto por lo que la distribución condicional y la distribución marginal para un mismo subsistema no coinciden.

2.2.2. Valor esperado de observables

Siendo A un observable del sistema mixto y $e_A = \frac{f_A(\xi, \psi)}{\langle \psi | \psi \rangle} \in \mathcal{O}$ su función asociada, siendo cuadrática en ψ , definimos el valor esperado como

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

Evidentemente necesitamos que la dinámica no modifique el valor de $d\mu_{QC}$ si queremos seguir manteniendo esta definición de valor esperado $\forall t$. Usando el teorema de Liouville, dado que $d\mu_{QC} = d\mu_C d\mu_Q = \omega_C^{N_C} \omega_Q^{N_Q}$, podemos afirmar que dicho diferencial de volumen será invariante. Nótese que hemos podido utilizar este teorema gracias a la formulación geométrica.

Utilizando que el valor esperado de la función asociada al operador identidad es $\langle \mathbb{I} \rangle = 1$, tenemos que la función densidad de probabilidad está normalizada a uno. Análogamente, usando que el valor esperado de un operador hermítico definido positivo ha de ser positivo en cualquier subespacio del espacio de fases, tenemos que la función densidad de probabilidad es definida positiva. El hecho de que la densidad de probabilidad sea estacionaria implica que los valores esperados son estacionarios si y solo si el elemento de volumen es invariante en el tiempo, pues genéricamente, siendo f_A un observable y F la densidad de probabilidad:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \int d_\mu F e_A(t), \text{ si tenemos en cuenta} \\ \dot{e}_A(t) &= \{f_H, f_A\}, \end{aligned}$$

Por ello podemos ver[13] que

$$\langle A \rangle(t) = \int d_\mu F e_A(t) = \int d_\mu F(t) e_A$$

Donde la última igualdad es cierta solo si el elemento de volumen es invariante en el tiempo. Así, pues, en el caso de que lo sea, $\{f_H, F\} = 0 \Rightarrow \dot{F} = 0 \Rightarrow \frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0 \quad \forall f_A \in \mathcal{O}$, lo que nos permite definir correctamente una mecánica estadística del equilibrio.

2.2.3. Matriz de densidad

Habiendo definido el contexto en el que tenemos una densidad de probabilidad de equilibrio, nos queda escoger qué *ensemble* escoger.

Tengamos en cuenta que en el sistema mixto, los estados físicos del subsistema cuántico vendrán dados por elementos del proyectivo, no de M_Q . Como se explica en el capítulo 2 del anexo, los elementos del proyectivo se pueden identificar unívocamente con los proyectores de rango 1 $\frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$, por lo que una distribución estadística sobre este espacio se puede expresar como los coeficientes en una base de proyectores ortogonales, del mismo modo que la matriz de densidad. Esto es útil pues solo los elementos ortogonales entre sí representan sucesos independientes, por lo que, una de las justificaciones de usar la matriz de densidad es que nos permite definir una entropía del modo que hizo von-Neumann evitando correlaciones. De este modo, según el teorema de Gleason[14], una densidad de probabilidad sobre el espacio proyectivo le corresponde una única matriz de densidad que contiene toda la información estadística y que viene dada por la integral de la densidad de probabilidad sobre el espacio de proyectores. Aplicándolo al sistema mixto para cada punto ξ de M_C :

$$\rho(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_{M_Q} F(\psi, \xi) P_\psi \quad P_\psi = \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Vemos así que en sistemas mixtos la matriz de densidad dependerá también de las variables clásicas ξ y reproducirá la probabilidad de que, al tomar una medida, salga un determinado elemento del sistema clásico junto con un elemento de la base del espacio de proyectores cuántico. Es decir, la matriz de densidad $\rho(\xi)$ contiene la misma información que F_{QC} , solo que presentada de otra forma más habitual y que resulta más cómoda para, posteriormente, estudiar valores esperados, pero tiene el inconveniente de que no se puede escribir la dinámica con ella. De este modo, la matriz de densidad del sistema mixto $\rho(\xi)$ presenta una diferencia esencial con la matriz de densidad del sistema cuántico puro y es que $Tr(\rho(\xi)) \neq 1$, sino que $Tr(\rho(\xi)) = \int_{M_Q} F_{QC} d\mu_{M_Q}$. Como en los sistemas puro cuánticos M_Q constituye el espacio completo, la integral de la densidad de probabilidad sobre dicho espacio está normalizada a uno y la matriz de densidad asociada tiene traza unidad, pero en este caso $Tr(\rho(\xi)) = \int_{M_Q} F_{QC}(\xi, \psi) d\mu_{M_Q} = F_C(\xi)$: es la distribución marginal de la parte clásica, que cumple, $\int_{M_C} F_C(\xi) d\mu_{M_C} = 1$.

Es decir, la condición de normalización es $\int_{M_C} tr(\rho(\xi)) d\mu_{M_C} = 1$, pues la probabilidad total (que es la que se normaliza a la unidad) se obtiene integrando a todo el espacio de fases $M_C \times M_Q$, no solo a M_Q . Algunas igualdades interesantes son:

$$1 = \int_{M_Q \times M_C} F_{QC} d\mu = \int_{M_C} tr(\rho(\xi)) d\mu_{M_C} = \int_{M_C} F_C(\xi) d\mu_{M_C} = \int_{M_Q} F_Q(\psi) d\mu_{M_Q} = tr \left(\int_{M_C} \rho(\xi) d\mu_{M_C} \right) = tr(\rho).$$

Donde se ha introducido la distribución marginal de la parte cuántica como $\rho = \int_{M_C} \rho(\xi) d\mu_{M_C}$, la cual sí presenta $tr(\rho) = 1$, pues ya hemos integrado sobre los dos subespacios que conforman el espacio de fases total.

Más adelante discutiremos cómo esta falta de normalización a la unidad de $\rho(\xi)$ para el subsistema cuántico supone un problema para estudiar el entrelazamiento, objeto puramente cuántico.

2.2.4. Conjunto canónico Hybrid Canonical Ensemble y Schrödinger-Gibbs

Habiendo discutido la peculiaridad de la normalización de la matriz de densidad para sistemas mixtos, que por lo demás es equivalente al formalismo conocido para sistemas cuánticos puros (hermítica y con autovalores reales) estamos en posición de abordar el conjunto canónico de Schrödinger Gibbs que ha sido ampliamente usado en la literatura (artículos de [8] a [12])

Para construir una mecánica estadística cuántica no puede considerarse que los niveles cuánticos (autoestados de H) sean los únicos estados permitidos [7] El conjunto de Schrödinger-Gibbs tiene en cuenta una distribución de probabilidad concreta sobre todos los elementos del espacio proyectivo, que son los estados físicos puros (no solo los autoestados del Hamiltoniano) y se identifican con los proyectores de rango 1. Si tenemos un hamiltoniano para varias partículas no interactuantes, construido como $H_1 \otimes \mathbb{I}_2 + H_2 \otimes \mathbb{I}_1$, es interesante ver que este ensemble mezcla estados no separables en los dos subsistemas (todos los elementos de M_Q con su peso de Gibbs), por lo que implementa entrelazamiento y obligatoriamente construirá una matriz de densidad, no separable en los subsistemas (partículas asociadas a H_1 y H_2) que la componen. Es decir, $\rho_{N=2}^{SG} \neq \rho_{N=1}^{SG} \otimes \rho_{N=1}^{SG}$, por el entrelazamiento que este ensemble introduce.

Este punto es importante, pues es distinto en la distribución canónica cuántica tradicional a la que estamos habituados (la que denotamos como ensemble CT) , donde sólo contribuyen los autoestados ψ_k del Hamiltoniano con su peso de Gibbs, que sí son ortogonales y separables en los subsistemas que lo constituyen, de modo que es un ensemble que no presenta entrelazamiento y por tanto $\rho_{N=2}^{CT} = \rho_{N=1}^{CT} \otimes \rho_{N=1}^{CT}$.

Estas propiedades se traducen para el HCE del siguiente modo:

$$\rho(\xi) = \int_{M_Q} d\mu_{M_Q} F(\psi, \xi) P_\psi \quad P_\psi = \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

$$F^{HCE}(\psi, \xi) = (Z^{HCE})^{-1} e^{-\beta \frac{\langle\psi|H(\psi, \xi)\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}} \quad Z^{HCE} = \int_{M_Q \times M_C} e^{-\beta \frac{\langle\psi|H(\psi, \xi)\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}} d\mu_{M_Q} d\mu_{M_C}$$

HCE es el ensemble escogido para el estudio de propiedades termodinámicas en sistemas mixtos y, del mismo modo que SG (cuyas propiedades termodinámicas y matemáticas ya se han estudiado en la literatura[1]), introduce entanglement.

Capítulo 3

Ejemplo de sistema mixto y resultados

3.1. Funciones termodinámicas del Hybrid Canonical Ensemble(HCE)

Como hemos visto, denominamos mediante HCE a la adaptación para sistemas mixtos del conjunto canónico de Schrödinger-Gibbs que hemos demostrado en la sección anterior. Es evidente, que las integrales que en la sección anterior se realizan sobre M_Q se pueden realizar sobre la variedad cociente \mathcal{P} , si se hace tanto en ρ como en Z , y además se puede demostrar [1] que las integrales sobre el espacio proyectivo equivalen a $\frac{1}{2\pi} \cdot I$, siendo I la integral sobre la esfera de norma unidad del espacio completo \mathbb{C}^N . Mediante herramientas de análisis complejo (teorema de Cauchy), repitiendo

el análisis de [1] vemos que para el subsistema cuántico $Z_q^{HCE} = \sum_k \left(e^{-\beta E_k} \frac{1}{\prod_{j \neq k} (E_j - E_k)} \right)$ donde

E_k son los autovalores de H_q si este es no degenerado, que, como veremos, se corresponde al caso estudiado y además dependen de las variables clásicas $E_k = E_k(\xi)$. En el sistema mixto, Z_q^{HCE} es la función de partición sin haber integrado al espacio clásico, i.e. $Z^{HCE} = \int_{M_C} Z_q^{HCE}(\xi) d\mu_{M_C}$ y $E_k = E_k(\xi)$.

Trabajando en base de autoestados de H_q tenemos que $\rho(\xi)$ será diagonal y se puede ver fácilmente que:

$$\rho_{kk}(\xi) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z_q^{HCE}}{\partial (\beta E_k)}.$$

Es fácil ver que $\frac{Z_q^{HCE}(\xi)}{Z^{HCE}} = tr(\rho(\xi)) = F_C^{HCE}(\xi)$.

Teniendo en cuenta que $\rho_{kk}(\xi)$ es la probabilidad de medir una energía $E_k(\xi)$, k energía promediada a todo \mathcal{S} será:

$$\langle H_q \rangle = \int_{M_C} tr(H(\xi)\rho(\xi)) d\mu_{M_C}$$

Del mismo modo, para cada valor de ξ tenemos una densidad de entropía $S(\xi)$ caracterizada por la entropía de von-Neumann $S(\xi) = -tr(\rho(\xi) \log_e(\rho(\xi)))$ de modo que el valor promedio del sistema mixto será:

$$\langle S \rangle = \int_{M_C} d\mu_{M_C} (-tr(\rho(\xi) \log_e(\rho(\xi))))$$

Se puede ver que la función entropía de von-Neumann es aditiva para sistemas factorizables[1], i.e. $S_{VN}(\rho) = S_{VN}(\rho_1) + S_{VN}(\rho_2) \Leftrightarrow \rho = \rho_1\rho_2$. Si la entropía del sistema total no es la suma de la entropía de dos determinados subsistemas que conforman el sistema total, esto significa que el sistema no es factorizable en esos dos subsistemas. El objetivo último del trabajo es estudiar la (no)aditividad de las funciones termodinámicas. Se ha mostrado en [1] que en el caso cuántico puro la no aditividad presenta una correlación con el entrelazamiento.

Por ello, otra magnitud interesante será el entrelazamiento para el caso más sencillo: el subsistema cuántico está constituido por $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Si no hubiera entrelazamiento, se cumpliría que $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$, donde ρ representa un sistema cuántico completo, mientras que $\rho_1 = tr_2(\rho)$ y $\rho_2 = tr_1(\rho)$, es decir, las distribuciones marginales se obtienen trazando parcialmente el sistema complementario. De este modo, para medir el entrelazamiento usamos como testigo la pérdida de pureza:

$$\gamma = tr(\rho^2) - tr(\rho_1^2) \cdot tr(\rho_2^2)$$

Esta definición sería válida si ρ presentara traza unidad, pues el elemento de normalización aparece al cuadrado en el primer sumando pero a la cuarta en el segundo sumando. Como no lo hace, como ya hemos explicado, pues $tr(\rho(\xi)) = F_C(\xi) \neq 1$, debemos utilizar para calcular la pureza $\rho' = \frac{1}{tr(\rho(\xi))}\rho(\xi)$ que no es otra cosa que la distribución condicional del subsistema cuántico F_Q^ξ introducida anteriormente. Con esta $\rho'(\xi)$, ahora sí está normalizada para cada ξ y podemos por tanto medir el entrelazamiento con $\gamma(\rho'(\xi))$. Por definición, este es el entrelazamiento del sistema cuántico para cada ξ . Por ello, para pesar adecuadamente la contribución al promedio y obtener una densidad de entrelazamiento en ξ , debemos multiplicar por $F_C(\xi) = tr(\rho(\xi))$, de modo que:

$$\langle \gamma \rangle = \int_{M_C} \gamma(\rho'(\xi)) tr(\rho(\xi)) d\mu_{M_C}$$

Con estos ingredientes podremos estudiar un sistema ejemplo donde, tras construir con el ensemble mencionado una mecánica estadística para un sistema de Ehrenfest, se observará la no aditividad de las magnitudes termodinámicas lejos del límite termodinámico y su relación con el entrelazamiento.

3.2. Sistema ejemplo

Estudiaremos el siguiente toy model[4] en el que cada partícula consta de un espacio de fases construido por un espacio de Hilbert de dimensión 2 compleja y un espacio clásico 2D en el que definimos un oscilador armónico 1D. Utilizando las coordenadas (I_θ, θ) para las variables clásicas acción y ángulo del oscilador y $\Psi \in \mathcal{H}$ escogemos el siguiente hamiltoniano en concreto:

$$f_H = I_\theta + \langle \Psi | \sigma_z + \epsilon \cos(\theta) \sigma_x | \Psi \rangle = I_\theta + \langle \Psi | H_q | \Psi \rangle.$$

Vemos que ϵ es el factor que da cuenta del acoplo entre la parte clásica y la cuántica, de modo que si $\epsilon = 0$, no hay acoplo y los autovalores cuánticos serían $\pm 1 \quad \forall \theta$. En concreto, elegimos $\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}$ en las unidades de energía de referencia.

Como vemos, la parte clásica asociada a la acción se corresponderá con un gas ideal 1D de forma que el sistema factorizará para esta parte: $F_{QC} = \frac{e^{-\beta I_\theta}}{\beta} \cdot F_{QC}^{H_q}$, por lo que dicha parte contribuirá

de forma aditiva a las funciones termodinámicas y será un factor común multiplicativo $\frac{e^{-\beta I_\theta}}{\beta}$ en la matriz de densidad $\rho(\xi)$. Para N partículas, contribuye a F_{QC} con $\prod_i^N \frac{I_{\theta_i}}{\beta}$, de modo que sigue siendo factorizable y aditivo en cuanto a energía y entropía (en N veces la del caso N=1). Por ello, presentaremos los resultados sin esta contribución, pues las funciones termodinámicas del gas ideal libre 1D son conocidas y no presentan ninguna casuística interesante por ser parte de un sistema mixto, pues es una completamente separable. Esto nos permite una presentación de los resultados más limpia en la que el fenómeno a estudiar se ve más claramente.

Es decir, la función de partición y por tanto la matriz de densidad $\rho(\xi)$ la obtenemos a partir del siguiente hamiltoniano truncado:

$$f_H = \langle \Psi | \sigma_z + \epsilon \cos(\theta) \sigma_x | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_q | \Psi \rangle.$$

Teniendo esto en cuenta, obtenemos diagonalizando H_q los dos autovalores $\lambda_{\mp} = \mp \Delta(\theta) = \mp \sqrt{\epsilon^2 \cos^2(\theta) + 1}$, que obviamente son no degenerados. Como el hamiltoniano para varias partículas es no interactuante, el sistema se compondrá[6] como $\mathcal{S}_{N=2} = M_{C_1} \times M_{C_2} \times (\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2)$. Es decir, el subespacio clásico se describe con el producto cartesiano de subespacios clásicos, y el subespacio cuántico como el producto tensorial de los espacios de Hilbert de partículas individuales. El espacio de estados total será el producto cartesiano de estos dos subespacios (tomando el proyectivo para la parte cuántica), como hemos visto en la sección de sistemas mixtos.

De este modo, en el caso de N=2 partículas los cuatro autovalores de $H_{q|N=2}(\theta_1, \theta_2) = H_q(\theta_1) \otimes H_q(\theta_2)$ vienen dados por $\lambda_{\mp, \mp} = \mp \Delta(\theta_1) \mp \Delta(\theta_2)$. Para N partículas, debemos diagonalizar $H_q(\theta_1) \otimes \dots \otimes H_q(\theta_N)$, obteniendo los 2^N autovalores $\lambda_{\mp, \dots, \mp} = \mp \Delta(\theta_1) \mp \dots \mp \Delta(\theta_N)$.

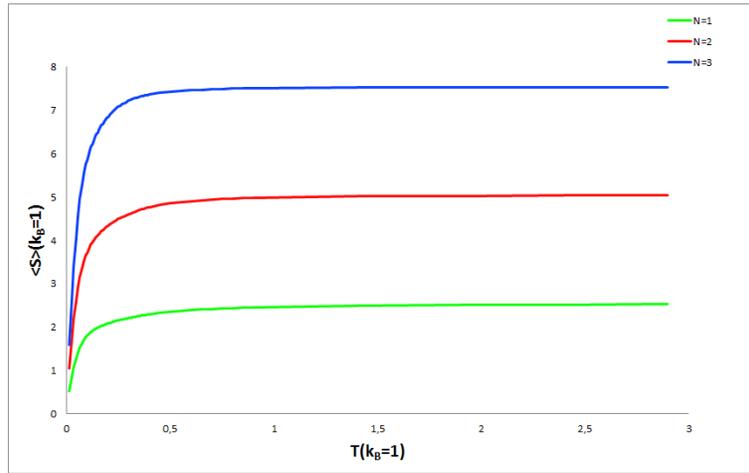
Estos autovalores son degenerados si $\cos^2(\theta_i) = \cos^2(\theta_j)$ para al menos un par θ_i, θ_j (si coinciden varios la degeneración es mayor). Esta condición de igualdad se cumple en superficies de dimensión N-1 o inferior en el espacio clásico de dimensión N (número de variables θ_j). Por ello podemos afirmar que al integrar sobre el espacio de fases clásico (de dimensión N), estos puntos donde deberíamos tener en cuenta la degeneración son de medida nula (en una integral de Lebesgue), de modo que no contribuyen y podemos considerar que el sistema es siempre no degenerado.

Como el proceso de integración es numérico, se ha tenido que ignorar forzosamente este punto de medida nula y un pequeño entorno del mismo, lo que nos da un pequeño error que es mayor cuanto mayor es N en el cálculo de la función de partición y de las funciones termodinámicas.

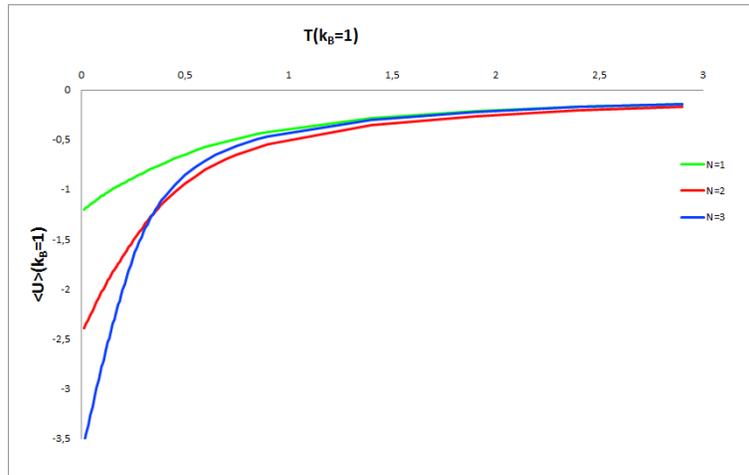
3.2.1. Funciones termodinámicas

A continuación se presentan, tal y como se han definido anteriormente a partir de la matriz de densidad, la entropía y la energía en función de la temperatura, para el Hamiltoniano truncado del ejemplo y los casos N=1,2,3, pues es el rango de bajo N, lejos del límite termodinámico, el que nos interesa estudiar, ya que en el límite termodinámico la no aditividad se vuelve despreciable[1]. En las gráficas que se presentan a continuación, se puede ver que cuando $T \rightarrow \infty$ o $T \rightarrow 0$ tanto entropía (gráfica a) como energía (gráfica b) son aditivas, en el sentido de que $\langle S_N \rangle = N \cdot \langle S_1 \rangle$ y $\langle H_N \rangle = N \cdot \langle H_1 \rangle$. Sin embargo, para valores intermedios, se observa una clara no aditividad de las

funciones termodinámicas, que parece máxima en torno a $T = 0,4$. Es importante tener en cuenta que estos resultados se han obtenido con integración numérica (código de sympy utilizado en el capítulo 6 Anexo) y que presentaban ciertos problemas de resolución, por lo que los resultados presentados, si bien reproducen el comportamiento esperado, presentan un error por redondeo y por despreciar los entornos de los puntos con degeneración de medida nula (Lebesgue), de modo que los resultados pueden mejorarse con una mejor resolución en la integración numérica y, por tanto, mayor tiempo de computación. Con la resolución en la integral utilizada estimamos que en el caso $N=2$ en este error nos hace subestimar en un 0,3 % del valor de la magnitud termodinámica estudiada y, en el caso $N=3$, en un 0,5 %. Esto puede parecer poco, pero hace que en rangos de T en los que debería de ser aditivo, no lo sea completamente.



(a) Valor medio de la entropía

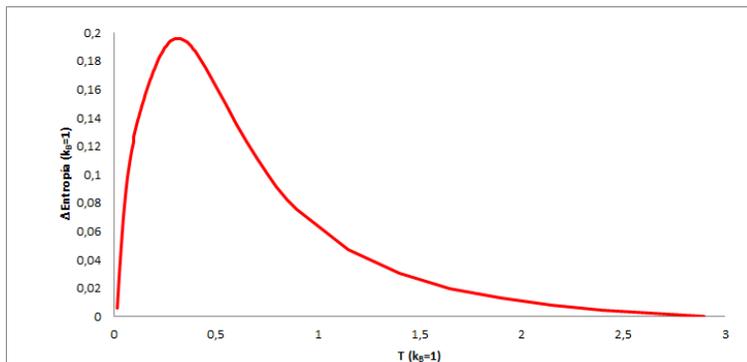


(b) Valor medio de la energía

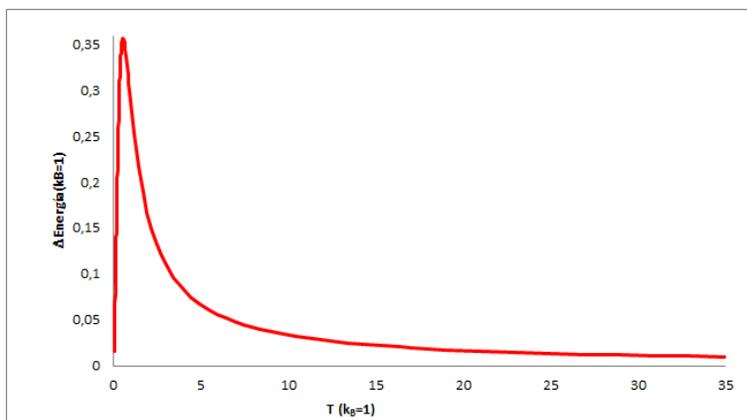
3.2.2. No-aditividad: relación con el entanglement

Al igual que ocurre en el caso cuántico puro[1] si nos centramos en el caso $N=2$, al representar $\langle S_2 \rangle - 2 \cdot \langle S_1 \rangle$ (gráfica c) y $\langle H_2 \rangle - 2 \cdot \langle H_1 \rangle$ (gráfica d) junto con el entrelazamiento medido por

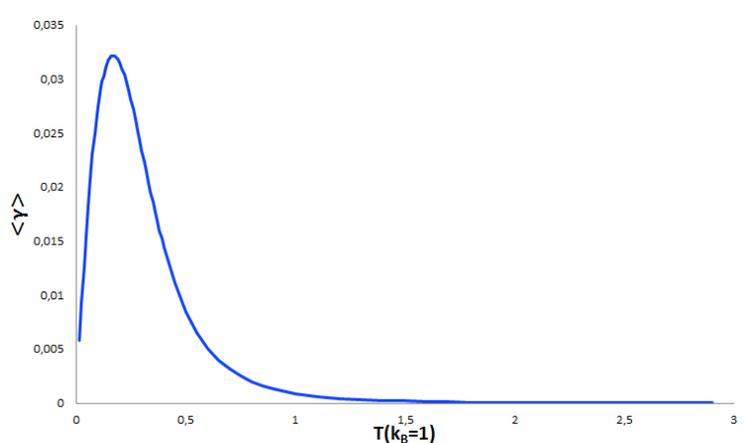
la diferencia de pureza según γ (gráfica e), vemos que el rango de temperaturas en el que la no-aditividad es relevante es el mismo en el que el entrelazamiento es relevante.



(c) No aditividad de la entropía



(d) No aditividad de la energía



(e) Entrelazamiento

Por ello, parece haber alguna relación entre la no-aditividad de las funciones termodinámicas bajo el conjunto HCE (como también ocurre en el caso puro cuántico[1] con SG) con el entrelazamiento de la parte cuántica que este ensemble introduce, como ya se ha comentado. Es importante hacer énfasis

en que el hamiltoniano utilizado es de partículas independientes (cada una con su parte clásica y cuántica)y, por tanto, no puede haber más relación entre ellas que el entrelazamiento proveniente del producto tensorial de espacios de Hilbert y causado por el *ensemble* HCE. El mecanismo exacto que describe esta relación entre no aditividad y entrelazamiento aún no se conoce y puede ser objeto de futuros estudios. Se puede demostrar que en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ esta no aditividad desaparece[6], aunque aún falta comprender el mecanismo por el que sucede.

Capítulo 4

Conclusiones

- Se ha presentado una formulación geométrica del formalismo de Schrödinger que demuestra que la ecuación de Schrödinger puede verse como una ecuación de Hamilton respecto a una estructura simpléctica canónica.
- Definimos sistemas híbridos combinando esta formulación geométrica de la mecánica cuántica con la formulación geométrica de la mecánica clásica y vemos así que la ecuación de Ehrenfest es también una ecuación de Hamilton respecto a la estructura simpléctica construida para el sistema mixto.
- Esta formulación geométrica ha permitido definir una mecánica estadística para sistemas mixtos, pues el volumen simpléctico construido para el sistema mixto es invariante bajo la acción de campos hamiltonianos.
- Por último, utilizando el Hybrid Canonical Ensemble, hemos analizado un sistema ejemplo observando la no aditividad de las funciones termodinámicas lejos del límite termodinámico y la correlación entre esta no aditividad y el entrelazamiento de la parte cuántica.

Bibliografía

- [1] Alonso, J.L., Castro, A., Clemente-Gallardo, J., Cuchí, J.C., Echenique, P., Esteve, J.G. and Falceto, F. "Nonextensive thermodynamic functions in the Schrödinger-Gibbs ensemble" *Physical Review E* **91**, 022137 (2015)
- [2] Clemente-Gallardo, J., "The Geometrical Formulation of Quantum Mechanics" *Real Academia de Ciencias* **67**, 51-103 (2012)
- [3] Alonso, J.L., Clemente-Gallardo, J., Cuchí, J.C., Echenique, P. and Falceto, F. "Ehrenfest dynamics is purity non-preserving: A necessary ingredient for decoherence" *J.Chem. Phys* **137**, 054106 (2012)
- [4] Alonso, J.L., Castro, A., Clemente-Gallardo, J., Cuchí, J.C., Echenique, P. and Falceto, F. "Statistics and Nosé formalism for Ehrenfest dynamics" *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **44**, 395004 (2011)
- [5] Jover, J.A. (2017). "Sistemas cuánticos abiertos: descripción geométrica, dinámica y control"(Tesis doctoral). Universidad de Zaragoza, Zaragoza.
- [6] Alonso, J.L., Clemente-Gallardo, J., Cuchí, J.C., García-Álvarez, D., and Jover-Galtier, J.A. "Study of the thermodynamic functions of the Hybrid Canonical Ensemble (HCE) in the thermodynamic limit", *Submitted, pending publication*
- [7] Schrödinger, E., *Statistical Thermodynamics* (Courier Dover, Mineola, 1967)
- [8] Brody, D.C. and Hughston, L. P., "The quantum canonical ensemble" *J.Math.Phys* **39**, 6502 (1998)
- [9] Bender, C.M., Brody, D.C. and Hook, D.W., "Solvable model of quantum microcanonical states" *J.Phys:A Math. Gen.* **38**, L607 (2005)
- [10] Brody, D.C., Hook, D.W. and Hughston, L. P., "On quantum microcanonical equilibrium" *J.Phys: Conf. Ser.* **67**, 012025 (2007)
- [11] Jona-Lasinio, G., "Invariant measures under Schrödinger evolution and quantum statistical mechanics" *Can. Math. Soc. Conf. Proc.* **20**, 239 (2000)
- [12] Jona-Lasinio, G. and Presilla, C. "On the statistics of quantum expectations for systems in thermal equilibrium", *AIP Conf. Proc.* **844**, 200 (2006)

- [13] Balescu, R., *Statistical Dynamics: Matter Out of Equilibrium* (Imperial College Press, London, 1997)
- [14] Gleason, A. M. "Measures on the closed subspaces of a Hilbert space" *J. Math. Mech.* **6**, 885 (1957)