

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

TRABAJO FIN DE GRADO

Formulación geométrica de la dinámica y el control de sistemas híbridos clásico-cuánticos

Autor:

Cristian Emanuel
BOGHIU

Director:

Dr. Jesús
CLEMENTE GALLARDO

*Trabajo realizado, como requisito para la obtención
del título de Graduado en Física,*

en el

Departamento de Física Teórica
Facultad de Ciencias

a fecha de

28 de junio de 2018

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Resumen / Abstract

Facultad de Ciencias
Departamento de Física Teórica

Trabajo fin de Grado / *End of degree project*

Formulación geométrica de la dinámica y el control de sistemas híbridos clásico-cuánticos
The geometrical formalism of the dynamics and control of hybrid quantum-classical systems

por / by
 Cristian Emanuel
 BOGHIU

En este trabajo utilizamos el formalismo geométrico de la mecánica cuántica para estudiar la controlabilidad de sistemas clásico-cuánticos (híbridos). Estudiamos primero las condiciones que aseguran la controlabilidad y mediante multiplicadores de Lagrange se determinan los requisitos que el control óptimo debe cumplir para guiar al sistema a través de unos puntos preestablecidos (hacemos un *spline* cúbico). Por último, se aplica a un caso particular sencillo para poner en evidencia las técnicas presentadas con resultados prometedores.

In this project, we use the geometrical formalism of quantum mechanics in order to study the controllability of hybrid states (which are part classical part quantum). We first study the conditions which guarantee controllability and by using Lagrange multipliers we find the requirements the optimal control must satisfy in order to guide the evolution of the system through some predetermined points (i.e., a cubic spline). Afterwards, we will apply the theory to a hybrid toy model with promising results.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer principalmente a Jesús Clemente, por la enorme cantidad de tiempo que me ha dedicado y por mostrarse muy abierto a la conversación, a José Cariñena por ayudar a asentarme las bases de la geometría diferencial y a mi familia y amigos por apoyarme a nivel personal.

También quiero agradecerle a Fernando Falo Forniés por ayudarme con el algoritmo para la resolución de la ecuación diferencial del ejemplo numérico.

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	II
1. Introducción	1
2. Sistemas híbridos y ecuaciones de Ehrenfest	3
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	3
2.2. Formalismo de Ehrenfest	4
2.3. Geometrización del formalismo de Ehrenfest	7
3. Controlabilidad y control óptimo	10
3.1. Controlabilidad	10
3.2. Control óptimo	12
4. Aplicación a un ejemplo concreto	15
4.1. Ecuaciones teóricas	15
4.2. Controlabilidad	16
4.3. Control óptimo	18
4.4. Resolución numérica	19
4.5. Resultados	20
5. Conclusiones	23
Bibliografía	24
A. Varios aspectos matemáticos	26
A.1. Geometrización del formalismo de Schrödinger	26
A.2. Ecuación de Hamilton-Jacobi	27
A.3. Formalismo de Heisenberg y geometrización	28
A.4. Caracterización de la esfera de Bloch	29
B. Código Python para implementar el test de controlabilidad	32
C. Código Python para hallar el control óptimo	37

Capítulo 1

Introducción

El uso de la geometría diferencial en la mecánica clásica está bien entendido y asentado desde mediados del siglo XX. Es lo que ha permitido generalizar las formulaciones Lagrangianas y Hamiltonianas a variedades arbitrarias y en un lenguaje intrínseco, libre de coordenadas. Estos aspectos se pueden estudiar en cualquier libro de texto típico, como [1] o [2]. La aplicación de la geometría a sistemas cuánticos puros es más reciente (de los años setenta, por autores como Kibble [3]), pero también bien establecida, traduciendo tanto el formalismo de Schrödinger como el de Heisenberg a este lenguaje. [4] Iremos introduciendo los conceptos necesarios de estos formalismos a lo largo del trabajo conforme sean necesarios.

Aunque con la mecánica cuántica en principio se puede explicar la gran mayoría de sistemas en la naturaleza, su resolución analítica exacta es sólo posible en un muy reducido número de casos debido a la enorme complejidad del problema.¹ Para simplificar el problema, uno se plantea identificar la parte esencial del sistema que es responsable del comportamiento cuántico² y todo lo demás modelizarlo como un sistema clásico que esté acoplado con la parte cuántica. Esto nos define y motiva el estudio de los *sistemas híbridos*. La formulación de Ehrenfest [4] es un posible modelo que nos recoge la evolución temporal de estos sistemas y se presentará en el Capítulo 2.

Como ejemplo más paradigmático, podemos considerar el caso de una molécula, en la cual representamos los electrones de valencia como estados cuánticos y todos los demás y el núcleo como partículas puntuales clásicas. Este marco permite modelizar muchas situaciones experimentalmente relevantes.

Por ejemplo, se conoce que la fotosíntesis no puede ser descrita por mecanismos puramente clásicos, sino que la mecánica cuántica desempeña algún papel, particularmente para explicar la alta eficiencia de la transferencia electrónica. [6, 7] No se entiende perfectamente el mecanismo cuántico, pero el formalismo híbrido es un candidato natural para considerar un modelo aproximado para una descripción eficiente del comportamiento.

Otro ejemplo sería el estudio del control de reacciones químicas. Podemos pensar en un sistema molecular cuya evolución sea controlable mediante pulsos láser y plantearnos cómo

¹Hallar la evolución exacta es muy complicado. Por ejemplo, el estado de 40 partículas de spin 1/2 requiere almacenar $2^{40} = 10^{12}$ números y su evolución temporal requiere la exponencial de una matriz de $(10^{12})^2$ elementos lo cual es muy costoso. La precisión del nivel fundamental de una molécula de agua con suficiente exactitud como para hacer predicciones experimentales apenas se puede hacer con los supercomputadores actuales. [5]

²Lo que es “esencial” o no depende del problema considerado.

debería ser el láser incidente para que el sistema salte la barrera de potencial que limita la reacción química. Este último ejemplo nos introduce y motiva el *control* de sistemas híbridos.

La teoría de control de sistemas está bien entendida, tanto para el caso de sistemas clásicos [8] como cuánticos puros, mixtos y en parte los abiertos [9, 10, 11, 12]. Sin embargo, actualmente hay un hueco en la literatura sobre el control de sistemas híbridos. Dado que se entiende bien tanto para el caso clásico como cuántico, la extensión de los resultados de la literatura al caso híbrido no se espera que presente grandes problemas.

El **primer objetivo** va a ser el estudio de cuándo un sistema híbrido es controlable en términos generales. El **segundo objetivo** será hallar el control óptimo tal que el sistema pase arbitrariamente cerca de unos puntos que nosotros podemos escoger optimizando la cantidad de energía inyectada en el sistema. Estos temas se abordan en el Capítulo 3.

Como resultados, no llegaremos a poder generalizar al caso híbrido de manera sistemática y rigurosa los teoremas ya existentes, pero sí que justificaremos por qué se espera que sean ciertos en el límite híbrido. En el Capítulo 4 aplicaremos los resultados al caso sencillo de un modelo de juguete e intentaremos hallar el control óptimo mediante técnicas de optimización. Para los casos extremos (controlando solamente la parte clásica o cuántica) los resultados son prometedores, pero para el caso híbrido los resultados son todavía muy preliminares y se necesita mejorar el método de optimización. Comentarios sobre esto último, las limitaciones de estas técnicas y las conclusiones se recogen en el Capítulo 5.

Sobre la metodología, la mayor parte del trabajo ha sido dedicado a la lectura de artículos científicos y consulta de diversos libros sobre estos temas. Esto ha constituido más de la mitad del tiempo invertido. Otro porcentaje significante fue dedicado a la programación para la implementación del sistema ejemplo y la realización de diversos cálculos simbólicos.

En los apéndices encontramos un pequeño diccionario de términos matemáticos que no se han explicado en texto principal (Apéndice A) y los códigos en Python desarrollados a lo largo del trabajo (Apéndices B y C).

Capítulo 2

Sistemas híbridos y ecuaciones de Ehrenfest

Antes de poder hablar de controlabilidad y control óptimo, debemos definir bien qué es un sistema híbrido. Para los detalles matemáticos se ha consultado principalmente [13, Cap. 5].

El caso más paradigmático y el que nos va a preocupar es el de sistemas moleculares. Por dichos sistemas vamos a entender un conjunto de N_n núcleos y N_e electrones. Conocemos formalmente la interacción electromagnética entre estas partículas y podemos escribir el hamiltoniano cuántico como

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \underbrace{\sum_{J=1}^{N_n} -\frac{1}{2M_J} \nabla_J^2}_{T_n} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \nabla_k^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{J < K} \frac{Z_J Z_K}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_K|}}_{V_{nn}} + \underbrace{\sum_{j < k} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_{J=1}^{N_n} \sum_{k=1}^{N_e} \frac{Z_J}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}_k|}}_{V_{en}} \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{R}_J, \mathbf{r}_j$ son las posiciones del núcleo J y electrón j , M_J la masa del núcleo (en unidades de masa atómica, teniendo el electrón masa unidad), y Z_J es la carga del núcleo. Como se ha comentado en la introducción, la resolución explícita de un sistema cuántico completo no se puede hallar salvo para casos sencillos, luego necesitamos realizar aproximaciones.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación más usual es la de **Born-Oppenheimer**, que se basa en observar que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por lo tanto la escala de tiempos de su dinámica es mucho más larga. Al ser más larga, podemos suponer que los núcleos están fijos y calcular los estados propios de los electrones dada una configuración nuclear.¹ Escribamos la función de ondas total Ψ factorizada como

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r, R)\chi(R)$$

¹**Profundización.** El teorema adiabático de la mecánica cuántica nos dice que si en un instante tenemos un Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ con un espectro discreto y partimos con un sistema en un autoestado $|\lambda(t=0)\rangle$ de \mathcal{H} , entonces si $\mathcal{H}(t)$ cambia “infinitamente despacio” (típica aproximación cuasiestática física) podemos asegurar que el sistema seguirá la evolución del autoestado, $|\lambda(t)\rangle$.

donde $r = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ y $R = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n})$ para aligerar la notación siendo ψ_e, χ las funciones de onda electrónicas y nucleares. Se impone que sean autoestados de las partes electrónicas y nucleares del hamiltoniano, como se define a continuación

$$\mathcal{H}_e \psi_e(r, R) = \epsilon(R) \psi_e(r, R) \quad [\mathcal{H}_n + \epsilon(R)] \chi(R) = E \chi(R)$$

donde $\mathcal{H}_e \equiv T_e + V_{ee} + V_{en}$ y $\mathcal{H}_n \equiv T_n + V_{nn}$. Si imponemos que esto sea cierto para el estado total $\Psi = \psi(r, R)\chi(R)$

$$\mathcal{H}_e \Psi = \epsilon(R) \Psi \quad (\mathcal{H}_n + \epsilon(R)) \Psi = E \Psi$$

estamos realizando la aproximación de Born-Oppenheimer.²

La desventaja de este método está en no considerar estados cuánticos arbitrarios. Si deseamos tener un sistema realmente cuántico teniendo en cuenta la evolución temporal (para predecir transiciones electrónicas, por ejemplo), debemos modificar ligeramente el método de aproximación.

2.2. Formalismo de Ehrenfest

La idea fundamental en lo que sigue, que nos llevará al **modelo de Ehrenfest**, es esencialmente la misma, desacoplar la parte nuclear y electrónica de la forma

$$\Psi(r, R, t) \approx \psi_e(r, t)\chi(R, t) \exp\left(i \int_0^t E(t') dt'\right) \quad (2.2)$$

donde E es el promedio de toda la parte que depende de los electrones del hamiltoniano, $E = \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle$.

El factor exponencial extra es un *ansatz*, una suposición sobre la forma de la función que nos permite llegar a la solución de una manera eficiente. Ver [15, Cap. 2] para una demostración rigurosa que no se basa en esta idea, pero es mucho más larga.³

Notemos que al separar las variables en producto tensorial para la parte espacial, estamos perdiendo toda posibilidad de entrelazamiento entre la parte nuclear y electrónica (además de manera permanente porque la evolución seguirá manteniendo la factorización). La justificación de la factorización reside en las escalas del problema: la extensión espacial de los orbitales electrónicos es muchísimo más grande que el tamaño del núcleo, luego en comparación dichos núcleos se pueden aproximar a una delta de Dirac, o una gaussiana con varianza controlada

²Más precisamente, en el desarrollo de la expresión se refiere a suponer que los términos $-(\hbar^2/2M)2\nabla_R \psi \nabla_R \chi$ y $-(\hbar^2/2M)\nabla_R^2 \psi \chi$ son nulos o despreciables frente a todos los demás, que es necesario para que se cumpla la condición. [14]

³¿Cómo podría alguien llegar a la idea de incluirlo? Una manera es la siguiente: típicamente en ejemplos introductorios de mecánica cuántica, en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo los estados propios del hamiltoniano son de la forma $\Psi_n = \psi_n(\mathbf{r}) e^{iE_n t}$ ($\hbar = 1$), donde E_n es la energía definida del estado. Para estados arbitrarios, podemos considerar un factor de este tipo con la energía *promedio* tanto temporal como espacialmente, es decir, $\exp\left\{i[(\int_0^t E(t') dt') / (\int_0^t dt')]t\right\}$ siendo $E(t')$ el valor esperado del hamiltoniano, $\langle \mathcal{H}_e \rangle$. Este factor es justo el factor que hemos añadido.

por $\epsilon(t)$ (ésta es una manera de llegar a modelos semiclásicos). Se puede ver [16, Sec. IV] que la factorización de las partes espaciales tiene un error controlado:

$$\Psi = \psi_e(r, t)\chi(R, t) + \mathcal{O}\left(\frac{\epsilon}{L}\right)$$

siendo L una escala típica del átomo (tamaño de los orbitales, por ejemplo). Por lo tanto, cuanto más se aproxima a una delta la función de ondas nuclear, mejor approxima al sistema la factorización.

Por otro lado, se tiene que la masa nuclear es muchísimo mayor que la electrónica teniendo $1/M \ll 1$ (se toma la masa electrónica como unitaria). Esto implica [16, Sec. IV] que podemos realizar la aproximación semiclásica

$$\chi(R, t) = A(R, t)e^{iS(R, t)} + \mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{1}{M}}\right) \quad (2.3)$$

donde M es la escala de masas de los núcleos y $A(R, t)$ y $S(R, t)$ son funciones reales.⁴ Esta aproximación es razonable, porque $\chi(R, t)$ es un número complejo y esta aproximación consiste representarlo en notación polar. Esta es la aproximación de onda corta o WKB.

Considerando la ecuación de Schrödinger del sistema,

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi \quad \hbar = 1 \quad \mathcal{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

se puede llegar, sustituyendo la expresión (2.2) en la ecuación, al siguiente par de ecuaciones para la parte electrónica y nuclear

$$i\frac{\partial\psi_e(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N_e}\nabla_j^2\psi_e(r, t) + \left(\int|\chi(R, t)|^2V(r, R) dR\right)\psi_e(r, t) \quad (2.4)$$

$$i\frac{\partial\chi(R, t)}{\partial t} = -\sum_{J=1}^{N_n}\frac{1}{2M_J}\nabla_J^2\chi(R, t) + \underbrace{\left(\int\psi_e^*(r, t)\mathcal{H}_e(r, R)\psi_e(r, t) dr\right)}_{\text{potencial}}\chi(R, t) \quad (2.5)$$

donde $V(r, R) = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$ y $\mathcal{H}_e = T_e + V$. Obsérvese que estas ecuaciones están acopladas, y la parte electrónica se ve influenciada por la parte nuclear y viceversa. Añadimos también la aproximación debida a la masa grande de los núcleos, la Ec. (2.3). Insertándola en la ecuación diferencial de χ , llegamos a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}A^2(R, t) + \sum_{J=1}^{N_n}\frac{1}{M_J}\nabla_J[A^2(R, t)\nabla_J S(R, t)] &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}S(R, t) + \underbrace{\sum_{J=1}^{N_n}\frac{1}{2M_J}\nabla_J^2 S(R, t)}_{\text{cinético}} + \underbrace{\left(\int\psi_e^*\mathcal{H}_e\psi_e dr\right)}_{\text{potencial}}S(R, t) &= 0 \end{aligned}$$

⁴Tenemos que $A(R, t)$ nos da información sobre la posición mientras que, adelantándonos al texto principal, $S(R, t)$ nos da información sobre el momento y denota la acción clásica.

Reconocemos la primera ecuación como una ecuación de continuidad para la densidad de probabilidad de la posición del núcleo.⁵ Nos dice que si el núcleo está localizado en un cierto tiempo, lo seguirá estando posteriormente.

La segunda ecuación se reconoce como la ecuación de Hamilton-Jacobi de mecánica clásica, que nos permite sacar unas ecuaciones de Hamilton. Los momentos lineales clásicos son $P_J = \nabla_J S(R, t)$, siendo $S(R, t)$ la acción. Para reconocer más fácilmente la ecuación de Hamilton-Jacobi, puede resultar instructivo tomar el camino opuesto y partir de la mecánica clásica y llegar a ella (ver la sección A.2 de los apéndices).

Entonces, se tiene una evolución clásica para los núcleos y se mantiene la cuántica para los electrones, llegando al modelo de Ehrenfest:

Proposición 1. *Dados las posiciones y momentos de los núcleos $(R_1, P_1, \dots, R_{N_n}, P_{N_n}) \in \mathbb{R}^{6N_n}$, un estado cuántico ψ_e del espacio de Hilbert y el hamiltoniano definido previamente \mathcal{H}_e , la evolución temporal de un sistema híbrido puede verse modelizada por las ecuaciones de Ehrenfest*

$$\frac{dR_J}{dt} = \frac{1}{M_J} P_J \quad (2.6)$$

$$\frac{dP_J}{dt} = -\nabla_J \left(\int \psi_e^* \mathcal{H}_e(r, R) \psi_e dr \right) \quad (2.7)$$

$$i \frac{\partial \psi_e(r, t)}{\partial t} = \mathcal{H}_e(r, R) \psi_e(r, t) \quad \hbar = 1 \quad (2.8)$$

Se puede probar [16] que en los límites $\sqrt{\frac{1}{M}} \rightarrow 0$, $\frac{\epsilon}{L} \rightarrow 0$ la diferencia entre la evolución asociada a las ecuaciones de Ehrenfest y la debida a la ecuación exacta tiende a cero.

Recapitulando, la aproximación de Born-Oppenheimer clásica se limita a dar los autoestados. Para ir más allá y considerar una evolución temporal hay distintos caminos. El escogido por nosotros ha consistido en usar la alta localización de los núcleos para aproximar a la función de ondas total como un producto tensorial, se ha sustituido en la ecuación de Schrödinger y se ha llegado a un sistema acoplado de ecuaciones para la parte electrónica y nuclear. Cogiendo el límite clásico, se identifica la ecuación nuclear como una ecuación de Hamilton-Jacobi que nos lleva a una dinámica clásica para la parte nuclear en un potencial efectivo promedio electrónico.

Aunque la parte nuclear se parece al formalismo Hamiltoniano, el sistema en su conjunto no podemos decir que forme un sistema Hamiltoniano, que conlleva la conservación de un volumen en el espacio de fases y la existencia de un corchete de Poisson. A luz del control de sistemas del siguiente capítulo, necesitaremos poder describir la evolución cuántica como el flujo de un campo vectorial definido sobre una variedad. Por lo tanto, procedemos a **geometrizar el formalismo de Ehrenfest**.

⁵Se recuerda de mecánica cuántica que si $\rho = |\chi|^2$ y $\chi = Ae^{iS}$, entonces su corriente de probabilidad es $j = \rho \nabla S / m$ (esencialmente el gradiente de la fase).

2.3. Geometrización del formalismo de Ehrenfest

¿En qué consiste exactamente la “geometrización”? Brevemente intentaremos explicar los aspectos fundamentales de la mecánica clásica, el formalismo geométrico y sus ventajas. Después, resumiremos la geometrización de la parte nuclear y resultados de la literatura [13] sobre la geometrización de la parte electrónica.

En geometría diferencial fundamentalmente se trabaja con variedades diferenciables.⁶ Algo de fundamental importancia relacionado con una variedad M es la existencia del plano tangente $T_p M$ en un punto $p \in M$ que tiene estructura de espacio vectorial (sus elementos se llaman *vectores*⁷) y el cotangente $T_p^* M$, que es su dual (sus elementos se llaman *covectores*). Un campo tensorial asigna a cada punto de la variedad un tensor⁸. Para geometrizar el formalismo de Ehrenfest, necesitamos describirlo en términos de variedades y campos tensoriales.

Si además queremos que la dinámica sea un sistema hamiltoniano, necesitamos un corchete de Poisson. Lo más usual es definir una forma simpléctica ω . La forma ω actúa sobre un par de campos vectoriales X, Y dando una función $\omega(X, Y)$; es lineal y antisimétrica y además es cerrada, $d\omega = 0$.⁹

Dada una función f , la forma nos permite definir un campo hamiltoniano X_f que cumple $df(\cdot) := \omega(X_f, \cdot)$ y se puede interpretar como un campo tangente a las superficies de nivel de f , siendo d la diferencial exterior. Este campo tangente, si f es el hamiltoniano, nos da la evolución temporal del sistema. Dados dos campos hamiltonianos, podemos definir un corchete de Poisson sobre el espacio de las funciones como sigue $\{f, g\} = \omega(X_f, X_g)$, que nos describe la derivada de g sobre las curvas de nivel de f y se traduce a campos vectoriales como corchete de Lie, $[X_f, X_g] = -X_{\{f,g\}}$ (resultado estándar de geometría diferencial, [13, Cap. 1]).

Una de las ventajas de este formalismo y la que más nos interesa a nosotros a luz del control de sistemas, es permitirnos hablar de álgebras de Lie de campos vectoriales tangente.

En lo que concierne a la parte **clásica**, esta ya está geometrizada porque al derivar las ecuaciones del núcleo llegamos a una ecuación de Hamilton, y decir que sea válida conlleva aceptar la maquinaria de la mecánica clásica que lleva detrás. La variedad es $M_{\text{Nuc}} = (\mathbb{R}^3)^{2N_n}$ y tenemos para funciones $f, g : M_{\text{Nuc}} \rightarrow \mathbb{R}$ definido el corchete de Poisson clásico

$$\{f, g\}_{\text{Nuc}} = \sum_J \sum_{k=1}^{3n} \frac{\partial f}{\partial R_{J,k}} \frac{\partial g}{\partial P_{J,k}} - \frac{\partial f}{\partial P_{J,k}} \frac{\partial g}{\partial R_{J,k}}$$

⁶Sin entrar en definiciones rigurosas, son conjuntos que se pueden describir como “localmente planos” o euclídeos. Se pueden conceptualizar como generalizaciones de superficies suaves.

⁷Es importante remarcar que los vectores X actúan sobre funciones f dando su derivada $df(\gamma(t))/dt$ sobre una curva $\gamma : \mathbb{M} \ni t \rightarrow \mathbb{R}$ que se puede describir como “tangente” al vector X .

⁸Objeto que coge un cierto número de vectores del campo tangente y un cierto número de covectores del cotangente y les asigna un número en un punto de la variedad. Los campos vectoriales son un ejemplo de campos tensoriales de tipo (1,0).

⁹Gracias a esta forma antisimétrica podemos definir el teorema de Liouville que viene a decir que el volumen del espacio de fases se conserva, equivalente al determinismo clásico. También nos permite dar medidas a conjuntos, se puede definir rigurosamente la integración y distribuciones de probabilidad para cálculos de mecánica estadística. [17, 18]

Para el caso $f = \langle \mathcal{H}_e \rangle = \int \psi_e^* \mathcal{H}_e(r, R) \psi_e dr$, tenemos la evolución temporal de g , $\{\langle \mathcal{H}_e \rangle, g\} = dg/dt$. También se tiene una forma simpléctica y corchetes de Lie.

En lo que concierne a la parte **cuántica**, análogamente debemos encontrar una variedad y objetos tensoriales. La idea fundamental en la geometrización del **formalismo de Schrödinger** es pasar de representar la función de ondas con número complejos a usar las partes reales e imaginarias de los mismos. Para tener el formalismo equivalente completo, debemos traducir el espacio cuántico de estados, los observables y la dinámica. En el Apéndice A.1 se resume brevemente a nivel conceptual como se llevan a cabo estas “traducciones” pero ver [4] para una introducción detallada.

Es muy importante remarcar que al coger el límite clásico para los núcleos, hemos reducido la dimensionalidad del sistema pasando de dimensión infinita a dimensión finita. Para los electrones, vamos a considerar dimensión finita más bien por dificultad matemática: tratar rigurosamente de manera *geométrica* sistemas de dimensión infinita es muy complicado (problemas de definición de dominios de tensores, etc.).

Resumiendo lo esencial del Apéndice A.1, el espacio de Hilbert de dimensión n , al representarse en función de la parte real e imaginaria pasa a ser una variedad M_Q de dimensión doble. El espacio de estados pasa a estar representado por esta variedad y los campos vectoriales definidos sobre ella. El producto interno de dos estados $|v\rangle, |w\rangle$ del espacio de Hilbert, $\langle v|w\rangle$, viene a representarse mediante una función lineal simétrica $g(X, Y)$, otra antisimétrica $\omega(X, Y)$ (X, Y son campos vectoriales definidos sobre M_Q) más una estructura J . Los operadores O se representan por sus valores esperados e_O sobre $|\psi\rangle$, definidos como $e_O = \frac{\langle \psi | O | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ y por último la evolución temporal viene descrita por el campo hamiltoniano asociado al valor esperado del hamiltoniano \mathcal{H} , X_{e_H} . Para definir dichos campos hamiltonianos, se usa la forma $\omega(X, Y)$ mencionada en este párrafo, que también nos permite definir un corchete de Poisson sobre funciones y un corchete de Lie sobre campos.

Por último, se tiene que en el espacio de Hilbert los estados proporcionales entre sí son equivalentes. Si consideramos todos los que son equivalentes como “un punto”, nos estamos quedando con el proyectivo. Geometrizando el proyectivo pasamos a un subconjunto \mathcal{P} de M_Q y sobre éste se pueden transportar todas las estructuras que hemos definido en M_Q (g , ω , etc.). Así, se definen nuevos tensores $g_{\mathcal{P}}$, $\omega_{\mathcal{P}}$ y $J_{\mathcal{P}}$ que permiten definir una estructura de Kähler sobre el espacio proyectivo (ver [4]).

Lo esencial para este trabajo es el resultado: hemos pasado a poder describir el espacio proyectivo asociado a un espacio de Hilbert como una variedad \mathcal{P} sobre la cual tenemos unos corchetes de Poisson

$$\{f, g\}_{\mathcal{P}} := \omega_{\mathcal{P}}(X_{\mathcal{P}, f}, X_{\mathcal{P}, g})$$

Ahora, muchas veces resulta más conveniente trabajar con el formalismo de Heisenberg, como por ejemplo en la resolución del modelo del Capítulo 4. Así, podremos usar la representación de los puntos del proyectivo como proyectores sobre subespacios de dimensión 1 del espacio de Hilbert, como se detalla en el Apéndice A.3, donde vienen expuestos algunos detalles sobre el formalismo de Heisenberg y su geometrización.

Tenemos geometrizada tanto la parte nuclear como la parte cuántica como la parte electrónica. ¿Cómo se juntan las dos partes? El espacio de estados es sencillo, simplemente es el producto cartesiano de las variedades

$$M_{\text{TOT}} = M_{\text{Nuc}} \times \mathcal{P}$$

Los corchetes de Poisson se puede ver [13, Cap. 5] que cumplen

$$\{f, g\}_{\text{TOT}} = \{f, g\}_{\text{Nuc}} + \{f, g\}_{\text{Elect}} \quad f, g : M_{\text{TOT}} = M_{\text{Nuc}} \times \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$$

para el espacio total. Si tenemos un campo vectorial X_{Nuc} para la parte nuclear y $X_{\mathcal{P}}$ para el proyectivo, el total será la suma directa de ambos

$$X_{\text{TOT}} = X_{\text{Nuc}} \oplus 0 + 0 \oplus X_{\mathcal{P}}$$

siendo 0 los campos nulos de cada espacio. Para la forma simpléctica, la elevación al espacio total es más sutil. Podemos definir proyecciones desde M_{TOT} a los espacios producto como sigue

$$\pi_{\text{Nuc}} : M_{\text{Nuc}} \times \mathcal{P} \rightarrow M_{\text{Nuc}} \quad \pi_{\mathcal{P}} : M_{\text{Nuc}} \times \mathcal{P} \rightarrow M_{\mathcal{P}}$$

Si tenemos una proyección, usamos su *pullback* para subir al espacio total elementos del dual (las 2-formas). Por lo tanto

$$\omega_{\text{TOT}} = \pi_{\text{Nuc}}^* \omega_{\text{Nuc}} + \pi_{\mathcal{P}}^* \omega_{\mathcal{P}}$$

Destacando los resultados de esta sección:

Proposición 2. *El formalismo de Ehrenfest de sistemas híbridos se puede geometrizar, teniendo una variedad M_{Nuc} para las variables nucleares $(R, P) \in M_{\text{Nuc}}$ y una variedad \mathcal{P} para los estados cuánticos $([\psi]) \in \mathcal{P}$, reduciéndolos a dimensión finita. El espacio total es*

$$M_{\text{TOT}} = M_{\text{Nuc}} \times \mathcal{P}$$

y tenemos definidos un corchete de Poisson y una forma simpléctica para el sistema total

$$\begin{aligned} \{f, g\}_{\text{TOT}} &= \{f, g\}_{\text{Nuc}} + \{f, g\}_{\text{Elect}} \quad f, g : M_{\text{TOT}} \rightarrow \mathbb{R} \\ \omega_{\text{TOT}} &= \pi_{\text{Nuc}}^* \omega_{\text{Nuc}} + \pi_{\mathcal{P}}^* \omega_{\mathcal{P}} \end{aligned}$$

Las ecuaciones de Ehrenfest se pueden obtener como el flujo de un campo hamiltoniano asociado a la estructura de Poisson $\{\cdot, \cdot\}_{\text{TOT}}$ introducida. Dicho campo hamiltoniano está relacionado [18, 13] con la función

$$e_{\mathcal{H}}(R, P, [\psi]) = \sum_{j=1}^{N_n} \frac{1}{2M_j} P_j^2 + \frac{\langle \psi | \mathcal{H}_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

que se construye del término cinético y potencial de las ecuaciones de Ehrenfest.

Capítulo 3

Controlabilidad y control óptimo

Una vez definido el sistema híbrido, halladas las ecuaciones que rigen su dinámica y visto que se pueden describir como un sistema hamiltoniano, ahora vamos a hablar sobre la noción de controlabilidad de sistemas. Para este capítulo se ha consultado principalmente [13, Cap. 4],

Nuestra motivación detrás del estudio del control está en poder dirigir la evolución del sistema como nosotros deseamos.¹ Como se ha comentado en la introducción, el control de sistemas está bien entendido tanto para sistemas clásicos [8] como cuánticos [9, 10, 11, 12]. Visto que los sistemas híbridos se pueden describir en términos geométricos, se pueden extender los resultados del control de sistemas clásicos a estos sistemas también, siendo su formulación muy similar.

3.1. Controlabilidad

Ahora procedemos a explicar cómo se plantea de manera matemática la noción de control. Dada una variedad M cuyos puntos representan los posibles estados del sistema, la evolución temporal de la trayectoria temporal del sistema $x(t)$ sobre la variedad viene dada por un campo vectorial X definido sobre M que representa la velocidad del sistema en el espacio de fases, es decir²

$$\frac{d}{dt}x(t) = X_{\mathcal{H}_0,x(t)} \quad x(0) = x_0$$

donde el subíndice nos indica que $X_{\mathcal{H}_0,x(t)}$ es el campo hamiltoniano asociado a una función hamiltoniana \mathcal{H}_0 en un punto $x(t)$. Daremos por entendido que se evalúa en $x(t)$, luego lo omitiremos.

Este campo podemos pensar en modificarlo ligeramente. En el caso de una molécula (el que nos motiva este estudio), podemos plantearnos incidir sobre ella con un láser. Los electrones (de espín 1/2) están inmersos en un campo magnético, luego la perturbación en energía es

$$f_{\mathcal{H}}(t) = \langle \mathbf{B}(t) \cdot \mathbf{S} \rangle$$

siendo $\mathbf{B}(t)$ el campo magnético y \mathbf{S} el momento angular del espín. Nótese que estamos cogiendo el valor medio del operador $\mathbf{B}(t) \cdot \mathbf{S}$ para añadirlo a la función hamiltoniana, luego ya

¹Aunque nosotros en este trabajo vamos continuamente detrás del objetivo de conseguir hacer el sistema pasar por ciertos puntos, debe quedar claro que la teoría de control es un campo muy amplio y sus aplicaciones no se limitan exclusivamente a las presentadas aquí.

²Aquí hemos simplificado la notación. De una manera más rigurosa, deberíamos evaluar sobre alguna función para poder derivar, $df(x(t))/dt = X_{\mathcal{H}_0,x(t)}f$ pero esto solo carga más la notación y lo hemos decidido aligerar.

estamos usando el formalismo geométrico. Se puede ver que el campo hamiltoniano de esta perturbación X_{f_H} es de la forma $\sum_i B_i(t)X_i$ (siendo X_i otros campos vectoriales), luego la evolución del sistema es

$$\frac{d}{dt}x(t) = X_{H_0}(x(t)) + \sum_i B_i(t)X_i \quad x(0) = x_0$$

El campo magnético B es nuestro “control” porque es algo que en principio podemos modificar en el laboratorio. Podríamos preguntarnos por cómo debería ser este campo magnético para llevar al sistema a algún punto que deseemos.³

Se ha utilizado este ejemplo del espín para motivar esta perturbación añadida a X_{H_0} , pero también se puede considerar en términos generales, llamando $u(t) = (u_1, u_2, \dots)$ a la perturbación

$$X(u(t)) = X_{H_0} + \sum_j u_j(t)X_j$$

¿Cuándo podemos decir que *existe* un $u(t)$ tal que $x(0) = x_0$ y $x(t_f) = x$? La idea es intuitiva: a cada punto de la variedad los campos X_{H_0} y $\{X_i\}$ nos dicen en qué dirección nos podemos mover, luego si éstos nos cubren todas las posibles direcciones de movimiento que hay en un punto, para todos los puntos de la variedad, entonces todos los puntos son accesibles desde todos los demás en un tiempo finito y diremos que el sistema es *controlable*.

¿Cómo podemos expresar esta idea matemáticamente? Aquí hay una sutileza más, no es cuestión de simplemente mirar la clausura⁴ de X_{H_0} y $\{X_i\}$ en un punto, sino en todos: debemos considerar los campos vectoriales. A nivel global, tenemos la estructura de corchetes de Lie que nos permite generar otros campos independientes de los de partida.

Por ejemplo, para el conjunto de campos $\{X_1, X_2, X_3\}$ podemos generar otros campos

$$Y_1 = [X_1, X_2] \quad Y_2 = [X_1, X_3] \quad Y_3 = [X_2, X_3]$$

que pueden ser independientes entre sí, $Y_i \notin \text{span}(X_1, X_2, X_3)$, luego nos representan grados extra de movimiento.⁵ A estos nuevos grados de libertad los podemos añadir al conjunto $\{X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, Y_3\}$ y volver a commutar todos los elementos entre sí, hasta ya no generar más campos independientes. De esta forma, hemos generado el álgebra de Lie minimal que contiene a $\{X_1, X_2, X_3\}$. Al conjunto de campos independientes después de realizar esta acción se denota como

$$\text{Lie}(X_1, X_2, X_3) = \{X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, \dots, [Y_1, X_1], \dots\}$$

y si este conjunto tiene la misma dimensión que el espacio tangente $T_p M$ para todos los puntos $p \in M$, todos los puntos son accesibles desde todos los demás y el sistema se define como controlable.

³Por ejemplo, si se trata de un conjunto de varias moléculas, nos podría interesar facilitar una reacción química, como se ha comentado en la introducción.

⁴Todos los puntos que se pueden poner como combinación lineal de X_{H_0} y $\{X_i\}$.

⁵Recuérdese que localmente tenemos dimensión finita, pero a nivel global de campos, podemos tener más campos independientes que dimensión de la variedad porque un campo conlleva un vector en *cada punto* de la variedad.

Reunimos todas estas observaciones como una proposición:

Proposición 3. *Dado un sistema compuesto por una variedad M y un campo vectorial de la forma*

$$X(u(t)) = X_{\mathcal{H}_0} + \sum_j u_j(t) X_j$$

denotando $u_j(t)$ el control, diremos que el sistema es controlable si el conjunto de vectores

$$\text{Lie}(X_{\mathcal{H}_0}, \{X_i\})$$

genera el espacio tangente en cualquier punto de la variedad.

Para la controlabilidad, se ha implementado un código en lenguaje simbólico para comprobar si dados unos campos, $\text{Lie}(X_1, \dots)$ genera al espacio tangente. Ver el Apéndice B.

3.2. Control óptimo

Ahora, una vez tenemos un criterio para decidir si un sistema es controlable, podemos plantearnos la cuestión de hallar un control $u(t)$ que haga al sistema pasar por los puntos del espacio de estados que nosotros deseamos. Este es un problema con un amplio conjunto de posibles aplicaciones, en particular para el control de reacciones químicas si pensamos en ese tipo de sistemas híbridos.

Una manera de hallar $u(t)$ es definiendo una **función coste** $J(u(t))$ que mide, dado un $u(t)$, lo próximos que estamos a la solución deseada. La función $u(t)$ buscada será aquella que minimice el coste $J(u(t))$. Para esta sección se ha consultado principalmente [12, 8].

Sobre la forma de $J(u(t))$, hay muchas maneras de escogerla, según lo que deseemos conseguir. Aquí, considerando nuestro objetivo, podemos exigir minimizar la distancia a los puntos objetivo y además minimizar la energía requerida para la trayectoria (para no tener soluciones poco realistas de implementar en un laboratorio).

¿Cuál es la evolución del sistema? Ésta viene dada por

$$\frac{d}{dt}x(t) \equiv \dot{x} = X_{\mathcal{H}_0, x(t)}(u(t)) \equiv f(x, u) \quad x(0) = x_0$$

Hemos introducido $f(x, u)$ para simplificar la notación. Entonces, si $x(t)$ nos representa la evolución temporal, podemos escoger la siguiente función coste

$$J(u(t)) = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(x(t), u(t), t) dt + \frac{1}{2\gamma^2} G(x(t_1), x_f) \quad x(0) = x_0 \quad (3.1)$$

donde x_f es el estado objetivo. La función $G(x(t_1), x_f)$ pesa lo cerca que está el estado final del estado objetivo y se le denomina *coste terminal*. El término $\mathcal{L}(x(t), u(t), t)$ se denomina el *coste de evolución*, que nos pesa la manera de llegar al punto final.⁶ En nuestro caso, lo vamos a usar

⁶Aunque usemos la palabra “coste”, si la magnitud es negativa entonces pasa a ser un “beneficio”.

como un término energético aunque podría medir cualquier otra magnitud. El factor γ nos permite ajustar el peso relativo del coste terminal frente al de evolución.⁷

También comentemos que estamos exigiendo al sistema pasar por un único punto, pero también podríamos extender este coste a varios intervalos mediante un sumatorio

$$J(u(t)) = \sum_{i=1}^n \int_{[t_{i-1}, t_i]} \mathcal{L}(x(t), u(t), t) + \frac{1}{2\gamma^2} G(x(t_i), x_f)$$

donde $[t_{i-1}, t_i]$ denota los intervalos entre punto y punto exigiendo continuidad para las funciones.

Para hallar las condiciones que debe cumplir $u(t)$ para ser el control óptimo, podemos usar la técnica de los multiplicadores de Lagrange para hallar los puntos extremos de $J(u(t))$. Añadimos los multiplicadores de Lagrange c_x (que llamaremos *coestados*) que imponen la ligadura de las ecuaciones de movimiento, $\dot{x} = f(x, u)$, resultando en

$$\bar{J}(u(t)) = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(x(t), u(t), t) dt + \frac{1}{2\gamma^2} G(x(t_1), x_f) + c_x(t)(\dot{x} - f(x, u))$$

Notemos que $c_x(\cdot)$ es un elemento del dual al tangente, y actúa devolviendo un escalar (o función, si consideramos que depende del tiempo y del punto de la variedad).⁸ Tenemos que el $\delta\bar{J}$ debe de ser invariante bajo variaciones de las variables $x(t), c_x(t), u(t)$ luego

$$\delta\bar{J} = \frac{\partial\bar{J}}{\partial x(t')} \delta x(t') + \frac{\partial\bar{J}}{\partial c_x(t')} \delta c_x(t') + \frac{\partial\bar{J}}{\partial u(t')} \delta u(t') \quad (3.2)$$

Entonces, sólamente tenemos que calcular las derivadas correspondientes teniendo en cuenta que $\frac{\partial x(t)}{\partial x(t')} = \delta(t - t')$ y usando la regla de la cadena, $\frac{\partial f(x(t))}{\partial x(t')} = \frac{\partial f(x(t))}{\partial x(t)} \frac{\partial x(t)}{\partial x(t')}$ (análogamente con las demás variables).⁹ También para el término, $\int_{t_0}^{t_1} c_x(t)(\dot{x}) dt$ usamos integración por partes para introducir $x(t)$ y coger la derivada parcial respecto a él

$$\int_{t_0}^{t_1} c_x(t)(\dot{x}) dt = [c_x(t)(x(t))]_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \dot{c}_x(t)(x(t)) dt$$

⁷Más comentarios generales: cuando el coste terminal es nulo, tenemos un problema de Lagrange (por su analogía con la mecánica clásica) y cuando el coste de evolución es nulo, tenemos un “problema de Meyer”. El caso general se llama “problema de Bolza”. [19, Cap 3.3.2]

⁸Normalmente, para sistemas de varias dimensiones en sistemas euclídeos se usa el producto escalar para los multiplicadores, pero en este contexto en general no lo tenemos, luego usamos el dual.

⁹Para el lector inquieto, si se pregunta sobre cómo podemos sumar $\delta x(t)$ y $\delta c_x(t)$ si viven en espacios distintos (tangente y dual), se puede hacer de forma rigurosa cogiendo coordenadas para c_x . Lo haremos así para el ejemplo de la siguiente sección, pero aquí preferimos no cargar la notación.

Teniendo todo esto en cuenta, tenemos las siguientes derivadas

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{J}}{\partial x(t')} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}(x(t'), u(t'), t') + c_x(t_1)\delta(t_1 - t') - c_x(t_0)\delta(t_0 - t') + \\ &\quad - \dot{c}_x(t') - c_x(t')\frac{\partial f}{\partial x}(x(t'), u(t')) + \frac{1}{2\gamma^2}\frac{\partial G}{\partial x}(x(t_1), x_f)\delta(t_1 - t') \\ \frac{\partial \bar{J}}{\partial c_x(t')} &= \dot{x}(t') - f(x(t'), u(t')) \\ \frac{\partial \bar{J}}{\partial u(t')} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u}(x(t), u(t'), t') - c_x(t')\frac{\partial f}{\partial u}(x(t'), u(t'))\end{aligned}$$

Si buscamos un extremo funcional de \bar{J} , se debe cumplir que la variación de \bar{J} sea nula. En el intervalo $[t_0, t_1]$ tenemos que considerar tres posibilidades: $t' = t_0$, $t_0 < t' < t_1$ y $t' = t_1$. Teniendo en cuenta que $\delta x(t_0) = 0$ por imponer una condición inicial $x(t_0) = x_0$, teniendo en cuenta la continuidad de las expresiones, jugando con las deltas en las expresiones anteriores y anulando todas las derivadas parciales llegamos a las siguientes ecuaciones, que presentamos como resultado.

Proposición 4. *Dado un sistema cuya evolución viene determinada por*

$$X(u(t)) = X_{H_0} + \sum_j u_j(t) X_j$$

con el fin de hallar el control óptimo se puede definir una función coste

$$J(u(t)) = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(x(t), u(t), t) dt + \frac{1}{2\gamma^2} G(x(t_1), x_f)$$

Las condiciones que cumple el sistema para el coste óptimo (si existe) usando la técnica de multiplicadores de Lagrange se puede ver que son

$$\dot{x}(t) = f(x, u) \quad x(t_0) = x_0 \quad (3.3)$$

$$\dot{c}_x(t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - c_x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad c_x(t_1) = -\frac{1}{2\gamma^2} \frac{\partial G}{\partial x}(x(t_1), x_f) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u} = c_x \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right) \quad (3.5)$$

donde todos los términos son los definidos en esta sección.

Observemos que tenemos no sólo una condición inicial para los estados $x(t)$, sino una condición final para los coestados $c_x(t)$.

Por último, debemos comentar que únicamente hemos impuesto la condición de extremo, pero las soluciones pueden corresponder a máximos, mínimos o puntos silla. En este trabajo no pasaremos a considerar variaciones de segundo orden, pero sería necesario para un tratamiento a un nivel más profundo.

Capítulo 4

Aplicación a un ejemplo concreto

En este capítulo veremos un ejemplo concreto de un sistema híbrido e intentaremos aplicar las herramientas de control introducidas. La finalidad va ser pasar por ciertos puntos estados objetivo.

4.1. Ecuaciones teóricas

El sistema en cuestión es un oscilador armónico al que le acoplaremos **un sistema cuántico de dos niveles**. En una primera aproximación podemos pensar en este ejemplo como un átomo en una dimensión (es fácilmente generalizable a más, pero computacionalmente más complejo) en un pozo armónico de potencial con una nube electrónica que interacciona con el núcleo. Las variables clásicas, q y p , serían los desplazamientos del equilibrio y el momento lineal, respectivamente.

Para la parte cuántica, podemos modelizar el sistema con el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_e(q, t) = f(q) \sum_i \tilde{\mathcal{H}}_i(t) \sigma_i \equiv f(q) \tilde{\mathcal{H}}_i(t) \sigma_i \quad (4.1)$$

donde desde aquí en adelante se suma sobre índices repetidos (notación de Einstein). Supondremos que la dependencia espacial y temporal del hamiltoniano se puede separar de esta manera por sencillez. Al ser el momento magnético un sistema de dos niveles, podemos usar la base $\{\mathbb{1}, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ (formada por las matrices de Pauli junto con la identidad) para poder descomponer el hamiltoniano en componentes, $\mathcal{H}_e = f(q)(\mathcal{H}_x \sigma_x + \mathcal{H}_y \sigma_y + \mathcal{H}_z \sigma_z)$.¹

Aunque se le ha intentado dar una interpretación física al modelo para ser razonable, se debe tener en cuenta que no deja de ser un modelo de juguete con la única finalidad de poder aplicar la teoría sobre él.

¹¿Por qué no tiene \mathcal{H}_e componente a lo largo de $\mathbb{1}$? El hamiltoniano es el generador del propagador, $U = e^{-i\mathcal{H}_e t}$ que nos lleva de un estado inicial al final, $|\phi(t)\rangle = U(t)|\phi(0)\rangle$. El propagador debe de ser unitario $U^\dagger U = \mathbb{1}$ para que se conserve la norma, $\langle\phi(t)|\phi(t)\rangle = \langle\phi(0)|U^\dagger U|\phi(0)\rangle = \langle\phi(0)|\phi(0)\rangle$ lo cual implica que el determinante es un número complejo de norma $|\det U| = 1$. Por simplicidad, se escoge $\det U = 1$. Usando que $\det e^A = e^{\text{tr } A}$, llegamos a que la traza de \mathcal{H}_e debe de ser nula. La traza de las matrices de Pauli es nula, pero la de la identidad no, luego dicha componente debe anularse.

Como recordatorio, las ecuaciones de Ehrenfest vistas en el Capítulo 2 para un sistema híbrido, para el caso de un oscilador, son

$$\frac{dq}{dt}(t) = \dot{q} = \frac{1}{m}p(t) \quad \frac{dp}{dt}(t) = \dot{p} = -kq - \nabla_q \langle \mathcal{H}_e \rangle_\rho \quad (4.2)$$

$$i\frac{d}{dt}\psi_e = \mathcal{H}_e\psi_e \quad \hbar = 1 \quad (4.3)$$

Aquí comentamos que se ha intentado resolver este ejemplo mediante el formalismo de Schrödinger, pero al tener que trabajar sobre el proyectivo \mathcal{P} este problema se volvía analíticamente complicado. Es mucho más sencillo utilizar en este caso particular el formalismo de Heisenberg de los operadores de densidad. Entonces sustituimos la ecuación de Schrödinger por

$$i\frac{d\rho}{dt}(t) = \dot{\rho} = -i[\mathcal{H}_e, \rho(t)] \quad (4.4)$$

donde ρ es el operador matriz de densidad del sistema cuántico. Ver el Apéndice A.3 para lo más relevante del formalismo de Heisenberg y su geometrización y el Apéndice A.4 para más algunos detalles sobre los operadores matriz de densidad. Lo importante para nosotros es el hecho poder seguir aplicando resultados de control clásico a pesar de usar este formalismo.

Lo esencial del apéndice es lo siguiente: escogida una base $\{\mathbb{1}, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ para el espacio de Hilbert de dimensión dos y de los operadores de densidad, podemos pasar a usar coordenadas reales (ρ_x, ρ_y, ρ_z) y $(\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z)$ para describir estos objetos, porque $\rho = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \rho_i \sigma_i)$ y $\mathcal{H} = f(q)\tilde{\mathcal{H}}_i(t)\sigma_i$. También, se cumple

$$-i[\mathcal{H}, \rho] = f(q)\epsilon_{ijk}\tilde{\mathcal{H}}_i\rho_j\sigma_k \quad \langle \mathcal{H}_e \rangle \equiv \text{tr } \rho \mathcal{H}_e = f(q)\rho_i\tilde{\mathcal{H}}_i$$

donde ϵ_{ijk} es el símbolo de Levi-Civita. Se ha llegado a poder escribir las ecuaciones de Ehrenfest en términos de variables reales

$$\dot{q} = \frac{1}{m}p(t) \quad \dot{p} = -kq - \rho_j\tilde{\mathcal{H}}_j\frac{\partial f}{\partial q} \quad \dot{\rho}_k = f(q)\epsilon_{ijk}\tilde{\mathcal{H}}_i\rho_j$$

haciendo más sencilla la aplicación de los teoremas. Se ha escogido para este problema un acople $f(q) = q$ por simplicidad.² Una línea de trabajo futura es el considerar acoplos más generales.

Por último, debemos comentar que para estados puros, las coordenadas del estado cuántico de dos niveles están contenidas sobre la superficie de una esfera que denominamos **esfera de Bloch**. Ver el Apéndice A.4 para más detalles.

4.2. Controlabilidad

Antes de proceder, debemos plantearnos la pregunta de **si es controlable**. Para serlo, el álgebra de Lie debe generar el espacio tangente en todos los puntos de la variedad, como se

²Se podría justificar interpretándolo como una aproximación lineal de $f(q)$, obviando el término constante.

ha visto en el Proposición 3. Se ha usado el código del Apéndice B para comutar todos los campos y ver si llegamos a tener suficientes campos independientes.

Se ha considerado como parámetro de control el siguiente

$$u_i(t) = \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_i(t)}{\partial t} := \dot{\tilde{\mathcal{H}}}_i$$

que recoge la variación temporal del hamiltoniano. Este factor nos da una idea de cuánta energía se invierte en cambiar el hamiltoniano.

Para poder aplicar el control, debemos ampliar el espacio de estados del modelo de Ehrenfest e incluir también los hamiltonianos como estados. Tendríamos pues

$$(\dot{q}, \dot{p}, \dot{\rho}_x, \dot{\rho}_y, \dot{\rho}_z, \dot{\tilde{\mathcal{H}}}_x, \dot{\tilde{\mathcal{H}}}_y, \dot{\tilde{\mathcal{H}}}_z) = X_0 + u_x X_1 + u_y X_2 + u_z X_3$$

siendo los campos (el propio programa los calcula para este ejemplo)

$$X_0 = \begin{bmatrix} p/m \\ -kq - \tilde{\mathcal{H}}_x \rho_x - \tilde{\mathcal{H}}_y \rho_y - \tilde{\mathcal{H}}_z \rho_z \\ \tilde{\mathcal{H}}_y \rho_z - \tilde{\mathcal{H}}_z \rho_y \\ -\tilde{\mathcal{H}}_x \rho_z + \tilde{\mathcal{H}}_z \rho_x \\ \tilde{\mathcal{H}}_x \rho_y - \tilde{\mathcal{H}}_y \rho_x \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad X_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad X_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad X_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

en la base

$$\{\partial_i\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial q}, \frac{\partial}{\partial p}, \frac{\partial}{\partial \rho_x}, \frac{\partial}{\partial \rho_y}, \frac{\partial}{\partial \rho_z}, \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathcal{H}}_x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathcal{H}}_y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathcal{H}}_z} \right\}$$

Nótese que al actuar con el campo vectorial sobre una función, la estamos derivando.

¿Cómo se ha calculado el comutador? Dados dos campos $X = \sum x_j \partial_j$, $Y = \sum y_k \partial_k$ es directo ver que se cumple

$$[X, Y] = \sum_i \sum_j (x_i \partial_i y_j - y_i \partial_i x_j) \partial_j$$

pudiendo implementar esta fórmula en un lenguaje de programación simbólico (en nuestro caso la librería SymPy [20] de Python). Como resultado:

Resultado 1. Se ha calculado $\text{Lie}(X_0, X_1, X_2, X_3)$ mediante el programa del Apéndice B y se ha visto que su dimensión coincide con la del espacio tangente, por lo tanto el sistema es controlable.

Ahora procedemos al problema de hallar el control óptimo.

4.3. Control óptimo

Para la determinación del control óptimo, podemos usar los resultados de la Sección 3.2. Para ello necesitamos definir \mathcal{L} , f y G .

Para el coste de evolución \mathcal{L} escogemos

$$\mathcal{L}(x(t), u(t), t) = \sum_i \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_i(t)}{\partial t} \right)^2 \equiv \frac{1}{2} u^2$$

Como comentamos, la derivada temporal de $\tilde{\mathcal{H}}_i(t)$ nos viene a dar una medida del coste energético asociado a cambiar al hamiltoniano, y va a ser nuestro parámetro de control, $u(t)$.

Para el coste terminal G , vamos a imponer que la parte clásica y cuántica ambas pasen por ciertos puntos. Se debe comentar que existen muchas más posibilidades para plantear problemas similares, exigiendo el paso por puntos sólo clásicos o sólo cuánticos. El vector (real) que nos denota la configuración es:

$$x = (p, q, \rho_x, \rho_y, \rho_z, \mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z) \quad (4.6)$$

Vamos a considerar n puntos, luego dividimos el tiempo total en n intervalos, y a tiempo t_i queremos que pase el sistema por $(p_i, q_i, \rho_{ix}, \rho_{iy}, \rho_{iz})$ sin importarnos el valor del hamiltoniano en dicho punto. Entonces si $t_i \in [t_1, t_2, \dots, t_n]$, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\gamma^2} G(x(t_i), x_f) &= \frac{1}{2\gamma_C^2} ((q(t_i) - q_i)^2 + (p(t_i) - p_i)^2) + \\ &\quad + \frac{1}{2\gamma_Q^2} [(\rho_x(t_i) - \rho_{ix})^2 + (\rho_y(t_i) - \rho_{iy})^2 + (\rho_z(t_i) - \rho_{iz})^2] \end{aligned} \quad (4.7)$$

denotando γ_C y γ_Q dos pesos distintos, uno para la parte clásica y el otro para la cuántica.

La ecuación del movimiento se puede escribir como $\dot{x} = f(x, u)$ y su forma explícita se puede hallar juntando las ecuaciones del movimiento en 4.2 más la parte hamiltoniana, que depende del parámetro de control. Ya estamos listos en principio para usar los resultados de la sección anterior, porque tenemos \mathcal{L} , f y G . Nos faltaría describir los coestados o “variables momento” en función de coordenadas. Siendo elementos del dual, se pueden escribir como $c_x = (c_x)_i e_i^*$ siendo e_i^* el dual a la base en la que está escrito el estado x . Sencillamente, las componentes de c_x son los valores que toma sobre la base, $(c_x)_i = c_x(e_i)$.

Aplicando las ecuaciones de la Proposición (3.3) sacadas mediante multiplicadores de Lagrange, conseguimos el siguiente conjunto de ecuaciones para nuestro sistema para el intervalo $[t_{j-1}, t_j]$, donde por generalidad las aplicamos a un espacio de dimensión N , $(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)$,

aunque posteriormente nos quedaremos en un única dimensión. Las ecuaciones para los coestados son

$$\begin{aligned} (\dot{c}_q)_i &= k(c_p)_i + \rho_k \tilde{\mathcal{H}}_k (c_p)_j \frac{\partial^2 f}{\partial q_j \partial q_i} + \\ &\quad - (c_\rho)_k \epsilon_{imk} \tilde{\mathcal{H}}_i \rho_m \frac{\partial f}{\partial q_j} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$(c_p)_i = -(c_q)_i / m \quad (c_p)_i(t_j) = -\frac{1}{\gamma_C^2} (q_i(t_j) - q_{ji}) \quad (4.9)$$

$$(\dot{c}_\rho)_i = (c_p)_k \frac{\partial f}{\partial q_k} \tilde{\mathcal{H}}_i - f(q) \epsilon_{jik} \tilde{\mathcal{H}}_j (c_\rho)_k \quad (c_\rho)_i(t_j) = -\frac{1}{\gamma_Q^2} (\rho_i(t_j) - \rho_{ji}) \quad (4.10)$$

$$(\dot{c}_{\mathcal{H}})_i = (c_p)_k \frac{\partial f}{\partial q_k} \rho_i - f(q) \epsilon_{ijk} \rho_j (c_\rho)_k \quad (c_{\mathcal{H}})_i(t_j) = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u} = c_x \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right) \Rightarrow (c_{\mathcal{H}})_i = u_i \quad (4.12)$$

y para los estados

$$\dot{q}_i = p_i / m \quad q_i(t_{j-1}) = q_{i,\text{ini}} \quad (4.13)$$

$$\dot{p}_i = -kq_i - \rho_j \tilde{\mathcal{H}}_j \frac{\partial f}{\partial q_i} \quad p_i(t_{j-1}) = p_{i,\text{ini}} \quad (4.14)$$

$$\dot{\rho} = -i[\mathcal{H}, \rho] \Rightarrow \dot{\rho}_k = f(q) \epsilon_{ijk} \tilde{\mathcal{H}}_i \rho_j \quad \rho_i(t_{j-1}) = \rho_{i,\text{ini}} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_i}{\partial t} := u_i \quad \tilde{\mathcal{H}}_i(t_{j-1}) = \tilde{\mathcal{H}}_{i,\text{ini}} \quad (4.16)$$

Observemos que los estados tienen condiciones *iniciales* de contorno, mientras que los coestados tienen condiciones *finales*. Es típico en problemas de control (por ejemplo, ver [12, Sec. 3]) intentar eliminar los coestados c_x de las ecuaciones del movimiento para reducir la dimensión del problema. En este caso no se ha conseguido y hemos tenido que intentar resolver las dieciséis ecuaciones en su totalidad.

4.4. Resolución numérica

Para la resolución numérica, se ha intentado hacer uso de software de libre acceso, en concreto librerías públicas de Python (principalmente SciPy [21] y SymPy [20]). Ver el Apéndice C para el código usado en esta sección.

El problema de estas ecuaciones está en las condiciones de contorno. Tenemos definida una condición sobre los puntos finales de los coestados, mientras que tenemos condiciones iniciales para los estados. Se le agradece a Fernando Falo Forniés por darnos la idea de utilizar el plantreamiento que vamos a exponer a continuación para la resolución de la ecuación diferencial.

El enfoque tomado es el siguiente, donde consideramos únicamente un intervalo $[0, T]$ para presentar más claramente las ideas. Partiendo en $t = 0$ de unos valores iniciales nulos para

todos los c_x y los iniciales conocidos para x , avanzamos temporalmente el sistema hasta $t = T$. Entonces hallamos la distancia de x al estado objetivo x_0 : $A_0 = |x(T) - x_0|$. También hemos avanzado los coestados, y comparamos su valor en T con el que debería tener, A_0 :

$$I(c_x(0))) = |c_x(T) - A_0(c_x(0))| = |c_x(T) - (|x(T) - x_0|)|$$

Nótese que naturalmente para cada $c_x(0)$ tendremos un punto final $x(T)$ distinto y por lo tanto A_0 depende de $c_x(0)$. Cuando $I(c_x^*(0)) = 0$, entonces sabemos que estamos en el caso óptimo. Por lo tanto el problema se reduce a una optimización numérica de la función $I(c_x(0))$ variando las condiciones iniciales de los coestados, $c_x(0)$. Este método es ineficiente debido a ser necesario avanzar en el tiempo a todo el sistema por cada evaluación de $I(c_x(0))$.

Para generalizar este método a varios puntos con intervalos $[t_0, t_1], \dots, [t_{n-1}, t_n]$, hemos decidido por simplicidad repetir el mismo procedimiento y hacer n optimizaciones, tomando como valores iniciales de c_x y x en cada intervalo los valores finales de la optimización anterior. Lo único que conlleva hacerlo de esta manera es una falta de suavidad en los coestados, pero al no tener éstos un carácter físico no lo consideramos relevante.³

Para la evolución temporal, se ha usado el integrador `vode` de SciPy incluido en la función de integración `odeint`, que usa métodos basados en BDF (*backward differentiation formulas*) [22]. Para la optimización, se han probado distintos optimizadores, principalmente el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [23] y el método Nelder-Mead [24]. BFGS es esencialmente un método de Newton modificado y requiere la evaluación de gradientes. Aunque esto lo hace más atractivo, no se han conseguido resultados positivos (convergentes) con este algoritmo y es muy sensible a cambios en los parámetros del problema. El método de Nelder-Mead no requiere la evaluación de gradientes, consiste en evaluar la función tres veces y movernos en la dirección más pequeña de las tres. Para facilitar la convergencia, se han dado pesos relativos $1/\gamma^2$ distintos a la parte cuántica y clásica. Este último método (Nelder-Mead) ha resultado ser el más estable y es el que se ha utilizado para los resultados que presentaremos a continuación.

4.5. Resultados

Aunque provisionales, hemos conseguido buenos resultados en los dos casos límite en los que únicamente imponemos condiciones sobre los estados cuánticos o clásicos. En la Ec. 4.7 que define el coste terminal G , esto corresponde a coger el límite $\gamma_C \rightarrow \infty$ (caso cuántico: no hay condiciones terminales sobre la parte clásica, sino sobre la cuántica) o $\gamma_Q \rightarrow \infty$ (caso clásico: no hay condiciones terminales sobre la parte cuántica).

Para el caso cuántico, como se puede ver en la Figura 4.1, hemos obtenido resultados similares a los de [12, 25]. Para el caso clásico, también hemos podido obtener buenos resultados,

³En el caso de funcionar bien este algoritmo y obtener soluciones razonables y robustas, nos planteamos cambiar el algoritmo y realizar una única optimización global haciendo que la función coste sea un sumatorio, pero adelantando la Sección 4.5, todavía no funciona de una manera satisfactoria y fiable.

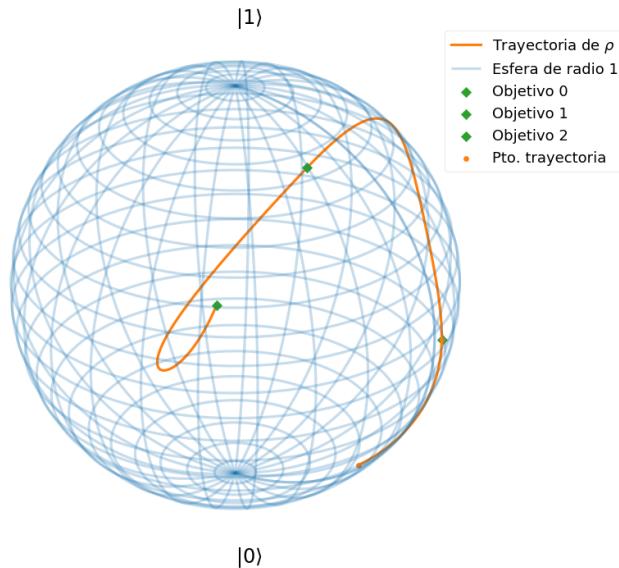


FIGURA 4.1: Caso cuántico. Estamos observando la trayectoria del estado cuántico ρ sobre la esfera de Bloch en el límite $\gamma_C \rightarrow \infty$ (es decir, no hay coste terminal sobre la parte clásica). Hemos fijado varios puntos “objetivo” para la esfera y el programa nos ha hallado el control óptimo para pasar por los puntos con un error de 10^{-6} . Los resultados son similares a [25, 12].

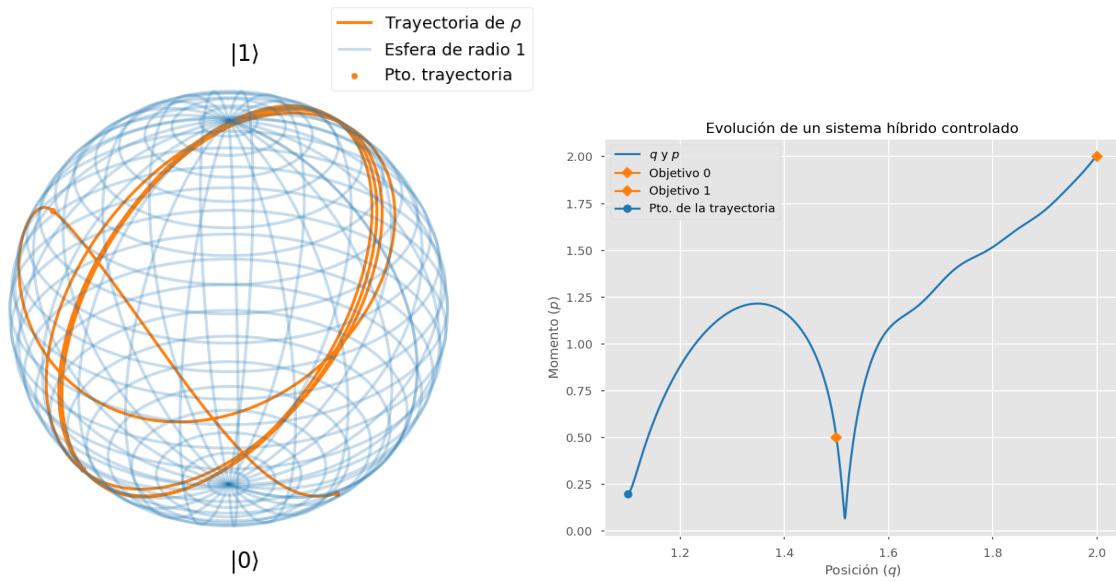


FIGURA 4.2: Caso clásico. Se observan las trayectorias de la parte electrónica (izquierda, esfera de Bloch) y nuclear (derecha, plano q - p) del sistema híbrido. No tenemos costes terminales sobre la esfera de Bloch. Por lo tanto, se observa cómo manipulando la parte electrónica mediante el acople $f(q)$, se puede controlar la parte clásica (figura de la derecha), con errores en la posición en el espacio de fases de 10^{-3} .

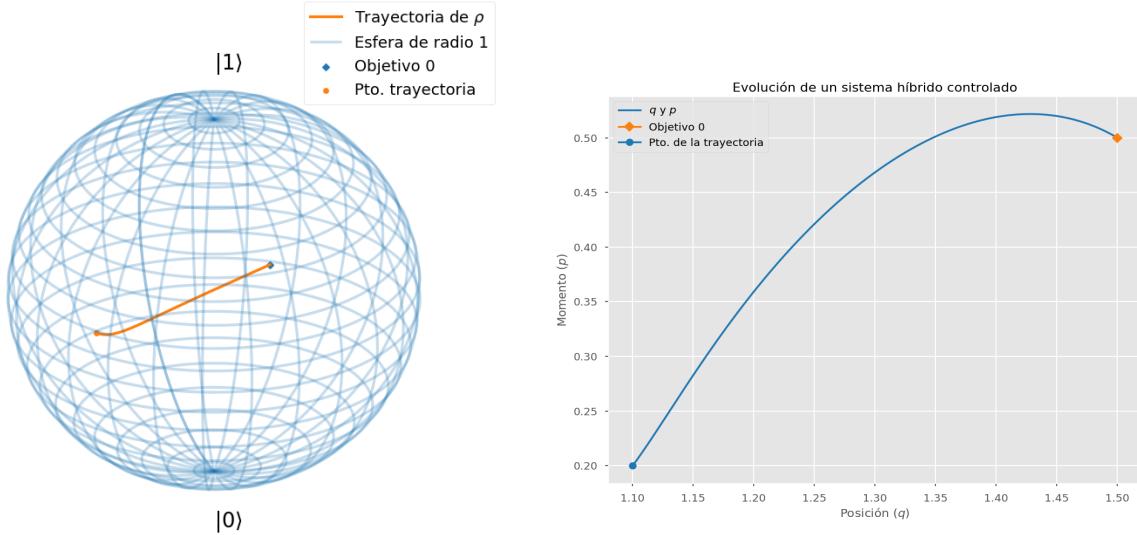


FIGURA 4.3: Caso general. En este caso se ha impuesto un coste terminal sobre la parte electrónica (izquierda) y nuclear (derecha) del sistema híbrido, con un resultado prometedor. Sin embargo, al añadir más de un punto objetivo el optimizador se vuelve inestable y no pudimos encontrar la solución óptima.

como se puede notar en la Figura 4.2. Comentemos que este tipo de problema de control sería muy relevante para el control de reacciones químicas, donde son las variables clásicas que parametrizan los grados de libertad atómicos las que codifican el estado de la reacción.

Por último, se ha intentado imponer condiciones terminales en los dos grados de libertad al mismo tiempo, pero el programa numérico ha resultado ser muy inestable al tratar más de dos puntos. En la Figura 4.3 se puede ver el caso de un único punto objetivo para el sistema híbrido total. No obstante, confiamos en encontrar nuevos algoritmos que mejoren el comportamiento en el caso general y sea más robusto en los casos límites (son sensibles a cambios en los parámetros).

Capítulo 5

Conclusiones

Haciendo un muy breve repaso: hemos planteado el modelo de Ehrenfest para sistemas híbridos y hemos visto como geometrizándolo podemos llegar a tratar al mismo pie tanto al sistema clásico como cuántico. Una vez hecho esto, hemos aplicado resultados de control conocidos de mecánica clásica al sistema híbrido, aplicándose de manera directa al poder tratar el sistema híbrido como un sistema hamiltoniano. Aparte de la controlabilidad, también hemos conseguido las condiciones que el control óptimo debe cumplir y las hemos implementado numéricamente.

En conclusión, los resultados expuestos en este trabajo muestran que es posible controlar sistemas híbridos (en casos límite) aunque el método numérico todavía no sea muy estable para el caso general. No obstante, confiamos en encontrar nuevos algoritmos que mejoren el comportamiento en el caso general.

Como posibles líneas de investigación futura planteamos los siguientes problemas

- Considerar otros enfoques para eliminar los coestados c_x de las ecuaciones diferenciales.
- Implementar la optimización en un lenguaje más rápido como C para agilizar el programa, o usar lenguajes de pago como Mathematica que pueden incluir métodos para la resolución de ecuaciones diferenciales de este tipo.
- Buscar otros métodos de optimización (optimización estocástica, bayesiana, etc.) más populares en ámbitos como *Machine Learning* o Inteligencia Artificial.
- ¿Cómo depende la controlabilidad en función del acople $f(q)$? En este trabajo usamos un ejemplo sencillo donde se factoriza la parte clásica de la cuántica, pero podríamos considerar acoplos más genéricos y analizar sus consecuencias.
- Generalizar a dimensión infinita.

Bibliografía

- [1] Vladimir Igorevich Arnol'd. *Mathematical methods of classical mechanics*. Vol. 60. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] Mikio Nakahara. *Geometry, topology and physics*. CRC Press, 2003.
- [3] Thomas WB Kibble. «Geometrization of quantum mechanics». En: *Communications in Mathematical Physics* 65.2 (1979), págs. 189-201.
- [4] J Clemente-Gallardo. «The Geometrical Formulation of Quantum Mechanics». En: *Rev. Real Academia de Ciencias* 67 (2012), págs. 51-103.
- [5] Juan Ortigoso. *Dinámica cuántica molecular*. Charla dada en el Centro de Estructura de la Materia del CSIC. 2018.
- [6] Elisabet Romero y col. «Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion». En: *Nature physics* 10.9 (2014), pág. 676.
- [7] Rienk van Grondelle y Vladimir I. Novoderezhkin. «Quantum effects in photosynthesis». En: *Procedia Chemistry* 3.1 (2011). 22nd Solvay Conference on Chemistry, págs. 198 -210. ISSN: 1876-6196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2011.08.027>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619611000660>.
- [8] Ernest Bruce Lee y Lawrence Markus. *Foundations of optimal control theory*. Inf. téc. Minnesota Univ. Minneapolis Center for Control Sciences, 1967.
- [9] Francesca Albertini y Domenico D'Alessandro. «Notions of controllability for quantum mechanical systems». En: *Decision and Control, 2001. Proceedings of the 40th IEEE Conference on*. Vol. 2. IEEE. 2001, págs. 1589-1594.
- [10] Claudio Altafini y Francesco Ticozzi. «Modeling and control of quantum systems: an introduction». En: *IEEE Transactions on Automatic Control* 57.8 (2012), págs. 1898-1917.
- [11] Indra Kurniawan, Gunther Dirr y Uwe Helmke. «Controllability aspects of quantum dynamics: a unified approach for closed and open systems». En: *IEEE Transactions on Automatic Control* 57.8 (2012), págs. 1984-1996.
- [12] Jesús Clemente-Gallardo et al. «A general framework for quantum splines». En: *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics* (2018). Pendiente de publicar (aceptado).
- [13] Jorge Alberto Jover Galtier. «Sistemas cuánticos abiertos: descripción geométrica, dinámica y control». En: (2017). Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. Presentado: 03-07-2017.
- [14] Luis Morellón. *Física del Estado Sólido 1*. Apuntes de un curso dado en la Universidad de Zaragoza. 2018.

- [15] Saman Alavi. *Ab Initio Molecular Dynamics. Basic Theory and Advanced Methods.* Von Dominik Marx und Jürg Hutter. Vol. 121. 50. Wiley Online Library, 2009, págs. 9568-9569.
- [16] Folkmar A Bornemann, Peter Nettesheim y Christof Schütte. «Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics». En: *The Journal of chemical physics* 105.3 (1996), págs. 1074-1083.
- [17] J. L. Alonso y col. «Nonextensive thermodynamic functions in the Schrödinger-Gibbs ensemble». En: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 91.2 (2015), págs. 1-13. ISSN: 15502376. DOI: [10.1103/PhysRevE.91.022137](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.022137). arXiv: [1403.5960](https://arxiv.org/abs/1403.5960).
- [18] J L Alonso y col. «Statistics and Nosé formalism for Ehrenfest dynamics». En: *J. Phys. A: Math. Theor. J. Phys. A: Math. Theor* 44.44 (2011), págs. 395004-23. DOI: [10.1088/1751-8113/44/39/395004](https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/39/395004). URL: <http://iopscience.iop.org/1751-8121/44/39/395004>.
- [19] Daniel Liberzon. *Calculus of Variations and Optimal Control Theory: A Concise Introduction.* <http://liberzon.csl.illinois.edu/teaching/cvoc/node1.html>. 2018.
- [20] Aaron Meurer y col. «SymPy: symbolic computing in Python». En: *PeerJ Computer Science* 3 (2017), e103.
- [21] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson y col. *SciPy: Open source scientific tools for Python.* [Consultado: 27 Junio 2018]. 2001-. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [22] *SciPy: Integrador “ODE”.* [Consultado: 27 Junio 2018]. 2001-. URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.ode.html>.
- [23] Roger Fletcher. *Practical methods of optimization.* John Wiley & Sons, 2013.
- [24] John A Nelder y Roger Mead. «A simplex method for function minimization». En: *The computer journal* 7.4 (1965), págs. 308-313.
- [25] Dorje C Brody, Darryl D Holm y David M Meier. «Quantum splines». En: *Physical review letters* 109.10 (2012), pág. 100501.
- [26] Ch 1. *Hamilton Jacobi EQ.* http://www.visualquantumphysics.org/?page_id=31. [Consulta: 23 Junio 2018]. 2018.
- [27] Ralph Abraham y Jerrold E Marsden. *Foundations of Mechanics.* Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1987.