



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa**

UNIDAD IZTAPALAPA
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado Maestría en Ciencias (Física)

**“RELACIONES DE FLUCTUACIÓN DE TRABAJO EN
OSCILADORES CLÁSICOS Y CUÁNTICOS”**

TESIS

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias (Física)

PRESENTA

Karina Swami Rodríguez Vigil
Matrícula: 2221801192
swami.vigil@gmail.com

Director(es):

Dr. Miguel Angel Bastarrachea Magnani
Dr. José Inés Jiménez Aquino

Jurado:

Presidente: Dr. Adrián Mauricio Escobar Ruiz
Secretario: Dr. Miguel Angel Bastarrachea Magnani
Vocal: Dr. Ricardo Román Ancheyta

Iztapalapa, Ciudad de México a 28 de Noviembre del 2024

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
1. Introducción.	1
1.1. Termodinámica cuántica.	3
1.2. Fluctuaciones y trabajo.	4
1.3. Relaciones de Fluctuación.	7
1.3.1. Teoremas de fluctuación clásicos.	7
1.3.2. Teoremas de fluctuación cuánticos.	12
2. Distribuciones de trabajo.	15
2.1. <i>Quench</i> clásico y cuántico.	15
2.2. Distribución de trabajo clásico.	18
2.2.1. Cálculo de la distribución de energía inicial.	19
2.2.2. Cálculo de la distribución condicional de energía.	21
2.2.3. Discretización de la distribución de trabajo.	22
2.3. Distribución de trabajo cuántico.	25
3. Oscilador armónico.	31
3.1. Solución del oscilador armónico estacionario.	32
3.2. Cálculo de la distribución condicional clásica.	33
3.2.1. Discusión	36
3.3. Cálculo de la distribución condicional cuántica.	38
3.3.1. Discusión	41
3.4. Distribución de trabajo y Relación de Jarzynski.	42
3.4.1. Clásica.	44
3.4.2. Cuántica.	50
4. Una mirada hacia el oscilador cuártico.	55
4.1. Solución del oscilador cuártico estacionario.	56
4.2. Cálculo de la distribución condicional clásica.	57
4.2.1. Discusión.	59

4.3. Cálculo de la distribución condicional cuántica.	60
4.3.1. Discusión.	62
4.4. Distribución de trabajo y relación de Jarzynski.	65
5. Conclusiones y Perspectivas.	71
5.1. Perspectivas.	74
A. Convergencia de la distribución.	75
Referencias	79

Agradecimientos.

Quiero agradecer a mis padres, Antonio y Noelia, por su amor, paciencia y constante aliento. Su apoyo ha sido la base que me ha permitido embarcarme en este viaje académico. Gracias por brindarme las herramientas necesarias para alcanzar mis metas, por forjar en mí sus valores. Cada logro alcanzado es también su triunfo, y por ello, les estoy eternamente agradecida.

A mi hermano Jesús. Tu presencia ha sido un recordatorio constante de la importancia de la familia en cada logro. Gracias por ser mi consejero y mi amigo, y por mostrarme que la vida es de los valientes con tu ejemplo, mis logros son tuyos hermano.

A Ricardo, le dedico un agradecimiento especial. Tu amor y comprensión han sido mi refugio en los momentos desafiantes. Gracias por caminar a mi lado durante esta travesía académica, por celebrar mis triunfos y sostenerme en las derrotas.

Para Miguel. Tu sabiduría y mentoría han sido fundamentales en cada etapa de esta investigación. Gracias no sólo por ser un asesor si no un amigo. Gracias por tu paciencia. Este logro no habría sido posible sin tu apoyo constante. Estoy agradecida por el privilegio de aprender de ti.

A José Inés. Tu orientación y colaboración con este proyecto han sido invaluable. Gracias por tu compromiso con mi proyecto y tu disposición para compartir tus conocimientos.

A CONAHCYT. Agradezco sinceramente el apoyo financiero brindado a través de su programa de becas. Su contribución ha sido esencial para hacer realidad este proyecto de investigación.

Y a todos aquellos que de alguna manera contribuyeron a este proyecto, ya sea con su orientación, o su apoyo moral, les estoy agradecida. Este logro no habría sido posible sin el respaldo de cada uno de ustedes.

Resumen.

Esta tesis presenta una investigación sobre las distribuciones de trabajo analizando sistemas como el oscilador armónico y el oscilador cuártico a nivel tanto clásico como cuántico perturbados, explorando su comportamiento fuera de equilibrio mediante un cambio súbito o instantáneo de un parámetro de control (*quench*). Para llevar a cabo este análisis se emplean y aplican métodos numéricos y estadísticos que permiten analizar la evolución temporal de estos sistemas, proporcionando una visión detallada de la redistribución de energía y del trabajo en condiciones fuera del equilibrio. Utilizando algunas herramientas útiles para el estudio de estos sistemas, como son las relaciones de fluctuación, y las distribuciones de trabajo tanto a nivel clásico como cuántico. Posteriormente, se introduce el estudio de la distribución de trabajo de forma detallada en los sistemas armónico y cuártico llevados lejos del equilibrio mediante un protocolo o *quench*, tanto en el contexto clásico como cuántico empleando métodos numéricos para simular la dinámica temporal del sistema y de esta forma analizar la redistribución de la energía después del *quench*, enfrentando problemas tales como la convergencia en el truncamiento de la base de Fock para el caso cuántico. Este análisis revela sutilezas fundamentales en la redistribución de energía destacando las diferencias clave entre los regímenes clásico y cuántico, y proporcionando una base para el estudio de sistemas más complejos. Los resultados obtenidos en esta investigación contribuyen al entendimiento de la correspondencia clásico-cuántica de los sistemas fuera de equilibrio. Por tanto esta tesis propone un punto de partida para futuras investigaciones en el campo de la física fuera del equilibrio de sistemas interactuantes.

Capítulo 1

Introducción.

El objetivo fundamental de la termodinámica clásica es describir las propiedades de un sistema cuando este experimenta un cambio de estado debido a la interacción con su entorno [1]. Estas interacciones implican el intercambio de diversas formas de energía, como calor, trabajo y materia, así como variaciones en la energía interna y la entropía del sistema. El cambio de estado ocurre entre estados de equilibrio, en los cuales las variables termodinámicas no varían con el tiempo. Formalmente, un estado de equilibrio se define como aquel en el que el promedio temporal de las variables macroscópicas del sistema permanece constante, según lo establece el postulado de equilibrio [2]. Un sistema aislado, que no interactúa con su entorno, alcanzará una condición que no cambiará con el tiempo. Sin embargo, un sistema puede ser modificado para cambiar de un estado a otro a través de un proceso termodinámico, que se puede visualizar como una trayectoria o curva en el espacio de estados termodinámicos. Si la curva es continua, cada punto representa un estado de equilibrio del sistema, y el proceso se considera cuasiestático. Un proceso se denomina reversible si su dirección puede invertirse mediante un cambio infinitesimal en alguna propiedad del entorno, como la presión o la temperatura. Durante un proceso reversible, el sistema y su entorno permanecen en equilibrio, y no hay fricción ni otras formas de disipación. Sin embargo, en la naturaleza, todos los procesos son irreversibles, es decir, ocurren fuera del equilibrio. Los procesos reversibles son ideales y deben ser cuasiestáticos para mantener el equilibrio. No obstante, un proceso cuasiestático no es necesariamente reversible. Por ejemplo, si se lleva a cabo en presencia de fricción, aunque sea lento, habrá pérdida de energía en forma de calor [2].

Las partículas desde un punto de vista clásico obedecen las ecuaciones de movimiento de Hamilton. Estas ecuaciones son deterministas y reversibles en el tiempo¹, lo que significa que si se conocen las condiciones iniciales del sistema (posiciones y velocidades) y las fuerzas que actúan sobre él, es posible predecir su evolución a todo tiempo [4]. En un sistema clásico, el estado del sistema se describe mediante un conjunto de variables de posición y momento que evolucionan en el tiempo según las ecuaciones de movimiento de Hamilton [5]. Estas ecuaciones deterministas dictan la dinámica del sistema en un espacio de fases continuo, donde la evolución temporal es totalmente predecible si se conocen las condiciones iniciales [5].

¹Esto porque el tiempo es simétrico, y cualquier sistema descrito bajo ese marco puede retroceder y avanzar en el tiempo [3]

Además del postulado de equilibrio, la termodinámica clásica tiene una serie de principios que conforman un marco teórico que establecen la forma de las relaciones entre las variables termodinámicas y cómo la energía se transfiere y transforma en los procesos. Estos principios incluyen la ley cero, que define el equilibrio térmico y por tanto la temperatura; la primera ley, que expresa la conservación de la energía y la existencia de un tipo de energía no mecánica, el calor; y la segunda ley. Entre las diferentes formulaciones de la segunda ley de la termodinámica podemos resaltar dos, y para esto primero hablaremos de la entropía S . Esta se define como $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$, donde δQ_{rev} es el calor absorbido reversiblemente por el sistema y T es la temperatura. En la formulación de Boltzmann, la entropía se relaciona con el número de microestados Ω mediante $S = k_B \ln \Omega$, donde k_B es la constante de Boltzmann. La formulación de Boltzmann puede interpretarse como la cantidad de información necesaria para especificar el microestado exacto de un sistema dado que conocemos el macroestado [2]. La primera formulación nos dice que tras un proceso en un sistema aislado, la entropía no puede disminuir, siempre aumenta, o en el mejor de los casos, permanece constante. Esto último ocurre en el caso de los procesos irreversibles [6].

La segunda establece que, para un proceso a temperatura constante, el trabajo realizado por el sistema W está relacionado con la diferencia en la energía libre de Helmholtz ΔF entre dos estados en equilibrio mediante la desigualdad $W \geq \Delta F$. Esta relación se convierte en una igualdad $W = \Delta F$ solo si el proceso que une los dos estados es un proceso reversible, ya que en los procesos irreversibles, parte de la energía útil se disipa como calor debido a la generación de entropía, lo que disminuye la cantidad de trabajo útil que se puede extraer del sistema [7].

Aunque la termodinámica clásica se centra en sistemas en equilibrio, su marco teórico también es útil para estudiar sistemas fuera de equilibrio. En los sistemas fuera de equilibrio surgen procesos que involucran el concepto de irreversibilidad. Esto significa que, si un sistema experimenta una transformación en la que sus parámetros se modifican rápidamente, se introduce fricción o se producen pérdidas de energía, el sistema no puede regresar a sus condiciones originales sin realizar un trabajo adicional o sin introducir cambios en el sistema [4]. Las trayectorias seguidas por el sistema en tales condiciones no pueden invertirse para volver al estado inicial una vez que se ha producido un cambio. Además, estos cambios bruscos en los parámetros del sistema pueden ocasionar pérdida de la homogeneidad y hacer evidente la presencia de fluctuaciones temporales y espaciales en las propiedades termodinámicas del sistema. Estas fluctuaciones, que son inherentes a los sistemas fuera de equilibrio, pueden manifestarse como variaciones en la temperatura, presión, densidad, y otras propiedades termodinámicas. En el contexto del equilibrio termodinámico, se presupone que los sistemas están cerrados y aislados, y un sistema que sufre una transformación termodinámica sin transferencia de calor con su entorno se conoce como adiabático [2]. Sin embargo, muchos sistemas reales son abiertos, lo que significa que intercambian energía térmica y materia con su entorno. Esto no solo puede generar cambios graduales en la dinámica del sistema, sino que también amplifica las fluctuaciones, las cuales pueden repercutir a largo plazo en las propiedades del sistema [8].

La termodinámica fuera de equilibrio es un campo amplio que ofrece varias perspectivas para su estudio. En particular, cuando se consideran procesos irreversibles, es esencial generalizar la segunda ley de la termodinámica para incluir los efectos de la irreversibilidad. Bajo esta interpretación, en un proceso irreversible, el trabajo realizado por el sistema W

está relacionado con la diferencia en la energía libre de Helmholtz² ΔF entre dos estados de equilibrio. Sin embargo, debido a la generación de entropía en tales procesos, no toda la energía libre disponible se convierte en trabajo útil, lo que se refleja en la desigualdad $W \geq \Delta F$. Este enfoque subraya que cualquier proceso que no sea completamente reversible implica una disipación de energía en forma de calor, lo que reduce la eficiencia del sistema [4]. Esta interpretación será utilizada a lo largo de esta tesis para analizar y comprender los procesos irreversibles estudiados. Por tanto, la termodinámica fuera de equilibrio considera no solo la interacción y los intercambios de energía y materia entre diferentes partes de un sistema y su entorno, sino también las fluctuaciones que pueden surgir debido a perturbaciones externas [4].

1.1 Termodinámica cuántica.

La capacidad de manipular sistemas cuánticos interactuantes ha generado un renovado interés en revisar tanto los principios fundamentales como las aplicaciones de la termodinámica, en equilibrio y fuera de él, en el régimen microscópico, es decir, en el dominio de la mecánica cuántica [9].

En los sistemas cuánticos fuera de equilibrio, las fluctuaciones son inherentes a la naturaleza cuántica del sistema y provienen de la aleatoriedad asociada al colapso del estado cuántico tras una medición. Estas fluctuaciones juegan un papel crucial, ya que son del mismo orden de magnitud que las cantidades termodinámicas promedio (valores esperados) [10]. Los estados cuánticos no están bien definidos hasta que se mide el sistema, lo que lleva a que las variaciones en las cantidades físicas sean comparables a sus valores esperados [11]. Sin embargo, en el límite termodinámico, cuando el número de partículas o el tamaño del sistema es muy grande, las fluctuaciones tienden a volverse relativamente pequeñas en comparación con las cantidades promedio. Esto se debe a que, en sistemas grandes, las contribuciones individuales de las partículas se promedian, lo que reduce las fluctuaciones en términos relativos [2]. Por lo tanto, las leyes convencionales de la termodinámica, diseñadas para describir comportamientos promedio, resultan insuficientes para caracterizar la termodinámica de estos sistemas [8].

En la descripción de sistemas cuánticos fuera de equilibrio, es crucial distinguir entre la termodinámica cuántica de sistemas abiertos y la de sistemas cerrados. En general, la evolución temporal de los sistemas cuánticos cerrados es descrita por operadores unitarios que actúan sobre el sistema [10]. El Hamiltoniano \hat{H} , que es el operador que corresponde a la energía total del sistema y es un operador hermítico³ que representa la energía total

²La energía libre es una función termodinámica que se utiliza para describir la energía disponible para realizar trabajo en un sistema a temperatura y presión constantes, existen dos tipos principales de energía libre aplicables en diferentes condiciones termodinámicas. 1) Energía de Helmholtz. Se define como $F = U - TS$, donde U es la energía interna del sistema, T es la temperatura, y S es la entropía. 2) Energía de Gibbs. Se define como $G = H - TS$, donde H es la entalpía del sistema [2].

³Un operador \hat{A} en un espacio de Hilbert se dice que es hermítico si cumple con la condición:

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A},$$

donde \hat{A}^\dagger es el operador adjunto de \hat{A} . Una propiedad de los operadores hermíticos es que tienen valores

del sistema. En un sistema cuántico cerrado, el estado del sistema está representado por un vector de estado en un espacio de Hilbert, y su evolución en el tiempo sigue la ecuación de Schrödinger, gobernada por un operador unitario que preserva la norma del estado [11].

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle,$$

donde $|\psi(t)\rangle$ es el vector de estado del sistema en el tiempo t , y \hbar es la constante de Planck reducida [11].

Para los sistemas abiertos, las interacciones entre el sistema y su entorno pueden hacer que la dinámica del sistema sea tan compleja en términos de operadores unitarios que, en cambio, se busca una descripción en la que se eliminan los grados de libertad del entorno para estudiar únicamente el sistema. Como resultado, la descripción deja de ser unitaria [8]. Así, la evolución temporal de los sistemas cuánticos abiertos se puede determinar resolviendo ecuaciones maestras que gobiernan la dinámica del sistema y sus observables [10].

El tratamiento de sistemas cuánticos fuera de equilibrio requiere considerar factores como el entorno en el que se encuentra el sistema, ya sea abierto o cerrado, así como la influencia de las fluctuaciones propias del sistema [10]. Esto implica que, para obtener información termodinámica del sistema, es necesario emplear herramientas que consideren tanto la naturaleza probabilística cuántica como las posibles interacciones con su entorno. En sistemas fuera del equilibrio, la correspondencia entre la mecánica clásica y la cuántica nos permite encontrar similitudes y establecer analogías entre ambos marcos [12]. Por ejemplo, la evolución temporal de un sistema cuántico puede describirse de manera análoga a la de un sistema clásico [12]. En un sistema clásico, la dinámica está regida por las ecuaciones de Hamilton, que determinan cómo varían las variables dinámicas del sistema con el tiempo a través del corchete de Poisson [2]. Su equivalente cuántico es la ecuación de Heisenberg, donde la evolución temporal de los observables es gobernada por el conmutador con el Hamiltoniano [11]. Esta correspondencia nos permite utilizar conceptos clásicos como posición, momento y energía para entender la evolución de sistemas cuánticos, estableciendo paralelismos entre las ecuaciones de movimiento clásicas y cuánticas [12]. Además, al crear esta correspondencia, podemos identificar diferencias clave, como los efectos puramente cuánticos que no tienen análogos clásicos, tales como la superposición de estados o el efecto túnel [11]. Utilizar esta correspondencia también facilita el modelado y la simulación de sistemas cuánticos complejos en términos de sistemas clásicos más simples [13].

1.2 Fluctuaciones y trabajo.

En un sistema clásico que se saca del equilibrio, ya sea por una perturbación externa o interna, pueden surgir fluctuaciones en las variables macroscópicas. Clásicamente, el trabajo se define claramente como la integral de la fuerza a lo largo de una trayectoria. En sistemas fuera de equilibrio, donde el sistema cambia de un estado a otro, estas fluctuaciones pueden impulsar dicho cambio, llevando a la realización de trabajo incluso en propios reales [11].

ausencia de un impulso externo. A escalas microscópicas, las fluctuaciones pueden ser lo suficientemente grandes como para tener un impacto significativo en el trabajo realizado por el sistema, siendo cruciales para su caracterización.

Estas fluctuaciones pueden ser causadas por la variabilidad inherente en las condiciones del sistema y su entorno, así como por la presencia de procesos que tienen lugar al nivel de las partículas individuales que generan interacciones aleatorias [14]. Por ejemplo, en un sistema gaseoso, las fluctuaciones en la densidad, la presión o la temperatura pueden ocurrir debido a la colisión de moléculas individuales, que son eventos aleatorios [14]. Además estas fluctuaciones pueden afectar las trayectorias que unen dos estados del sistema al introducir variaciones temporales en las variables macroscópicas e influir en la evolución temporal del sistema y tener efectos significativos en su comportamiento global [14]. Por ejemplo las fluctuaciones ayudan a la comprensión de las transiciones de fase, especialmente en sistemas que experimentan cambios de estado entre fases de equilibrio [15].

Por otra parte, las fluctuaciones cuánticas son consecuencia directa de la indeterminación en la medición de las propiedades cuánticas como el espín, ya que cualquier medición perturba el sistema y colapsa la función de onda a un estado particular, y por tanto en sistemas cuánticos con muchos espines, las fluctuaciones pueden llevar a comportamientos colectivos complejos, como transiciones de fase cuánticas [16], además esta naturaleza probabilística se refleja en un fenómeno fundamental en la mecánica cuántica que es la superposición de estados en el que un sistema cuántico puede existir en múltiples estados al mismo tiempo [11].

Al pasar a sistemas cuánticos surgen varios problemas dados por la misma naturaleza de tales sistemas. Comenzamos exponiendo que uno de los problemas principales es el hecho de que el trabajo no es un observable [17]. Es importante resaltar que el trabajo no es un observable en mecánica cuántica, ya que no corresponde a un operador Hermitiano bien definido. Esto se debe a que el trabajo depende de un proceso la evolución del sistema entre dos estados y no de una propiedad instantánea del sistema. Al no ser un observable, el trabajo no puede medirse directamente en un experimento, lo que complica su definición. Este hecho motiva el uso del protocolo de medición de dos puntos como un enfoque indirecto pero consistente para estudiar el trabajo en sistemas cuánticos [8]. Sin embargo, el método más general en termodinámica fuera de equilibrio en sistemas cuánticos para abordar el problema de la determinación del trabajo se le conoce como protocolo de medición de dos puntos [8]. Esto se debe a que, a diferencia de los sistemas clásicos, los sistemas cuánticos no siguen trayectorias bien definidas en el espacio de fases. En lugar de eso, el sistema experimenta transiciones discretas entre los eigenestados del Hamiltoniano, sin pasar por un continuo de estados intermedios. Por este motivo, las mediciones del trabajo no se realizan sobre un camino continuo, sino como diferencias de energía entre dos eigenestados del Hamiltoniano antes y después del proceso. En este contexto, el trabajo se define como una diferencia de energía, lo que requiere dos mediciones separadas [8]. A pesar de su generalidad, el protocolo de medición de dos puntos tiene limitaciones importantes. En primer lugar, requiere la realización de dos mediciones proyectivas sobre eigenestados del Hamiltoniano, lo que puede perturbar el sistema y generar inconsistencias en ciertos casos. Además, este método asume que las mediciones inicial y final son instantáneas, lo cual puede no ser realista en experimentos prácticos. Otra debilidad es que el protocolo no es adecuado para describir procesos en los que la coherencia

cuántica juega un papel relevante durante, ya que las mediciones proyectivas destruyen dicha coherencia [8]. A pesar de estas limitaciones, el estudio del trabajo cuántico mediante el protocolo de medición de dos puntos es esencial, ya que proporciona un marco operacional para los teoremas de fluctuación en sistemas cuánticos [18]. El protocolo de medición de los estados del Hamiltoniano requiere preparar el estado cuántico del sistema descrito por un Hamiltoniano \hat{H} de manera adecuada e implica la creación de un estado puro (un estado cuántico que puede ser descrito por un vector de estado único en un espacio de Hilbert $|\psi\rangle$ [8]). Una vez hecho preparado el estado cuántico los pasos del protocolo en el esquema de mediciones de energía proyectiva considerando que el estado elegido es $|\psi\rangle$ son [8]:

- **Medición proyectiva inicial:** Se realiza una medición proyectiva del observable \hat{H} en el estado cuántico elegido $|\psi_i\rangle$. Esto implica proyectar el estado $|\psi_i\rangle$ sobre los eigenestados de $\hat{H}|\psi_i\rangle$, dando como resultado una de las posibles mediciones E_i y colapsando el estado a $|\psi_i\rangle$. Después de la medición, el sistema se encuentra en el estado $|\psi_i\rangle$.
- **Evolución unitaria:** Después de la primera medición, el sistema evoluciona unitariamente bajo un operador de evolución \hat{U} , que generalmente representa la evolución temporal entre las dos mediciones proyectivas. El estado $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ se transforma en $\hat{U}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\hat{U}^\dagger$, donde \hat{U}^\dagger que es el conjugado hermítico de \hat{U} .
- **Medición proyectiva final:** Se realiza una segunda medición proyectiva del observable \hat{H}' en el estado transformado $\hat{U}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\hat{U}^\dagger$. Esto da como resultado una de las posibles mediciones ψ_j . Los valores de trabajo están dados por la diferencia entre los valores propios asociados E_i y E_j .

Este protocolo para definir el trabajo cuántico resulta ser de utilidad pues no se restringe a sistemas cerrados sino también a abiertos [8], y la aplicación de este protocolo da lugar a la posibilidad de abordar las estadísticas de las fluctuaciones de energía [19].

Cuando se realiza una medición en un sistema cuántico, el aparato de medición dará un valor definido a pesar que el sistema se encuentra en una superposición de estados. La respuesta más común a esto se encuentra dentro de la interpretación de Copenhague⁴ [21]. Bajo la interpretación de Copenhague los sistemas cuánticos desarrollan dos tipos de evolución temporal: una evolución determinista y unitaria cuando no son observados, y una transición no determinista y no unitaria (colapso de la función de onda) al ser medidos [22]. Dicha transición conduce al sistema de su estado de superposición original a otro estado en el cual él y aparato de medición adquieren propiedades definidas (el sistema se encuentra en un estado específico determinado por el resultado de la medición) [22]. Por lo que es probable que las mediciones destruyan las interferencias cuánticas, es decir los patrones de interferencia característicos de la naturaleza ondulatoria de los sistemas cuánticos [23].

⁴La interpretación de Copenhague es una de las interpretaciones fundamentales de la mecánica cuántica, propuesta principalmente por Niels Bohr, Werner Heisenberg, et al. Según esta interpretación, cuando se realiza una medición sobre un sistema cuántico, la función de onda del sistema colapsa instantáneamente a uno de los estados posibles, de acuerdo con las probabilidades cuánticas [20].

1.3 Relaciones de Fluctuación.

En los sistemas fuera de equilibrio, las fluctuaciones se vuelven relevantes si se quiere obtener información termodinámica del sistema. Vimos que el marco de la termodinámica fuera de equilibrio tanto para los casos clásicos como cuánticos es el adecuado para describir estos sistemas. Sin embargo, este se apoya en los procesos estocásticos, que proporcionan modelos matemáticos para describir la evolución de sistemas donde la evolución en el tiempo no es completamente determinista, sino que está sujeta a cierto grado de aleatoriedad [14]. En este contexto, una variable aleatoria es una función que asigna un valor numérico a cada posible resultado de un experimento aleatorio. Dependiendo de su naturaleza, puede ser discreta, si toma un conjunto finito o numerable de valores, o continua, si puede asumir cualquier valor dentro de un intervalo o conjunto de intervalos en la recta real [14]. Los procesos estocásticos, que son fundamentales para la termodinámica fuera del equilibrio, se basan en elementos probabilísticos, ya que la probabilidad misma se puede interpretar como una variable aleatoria, para describir y analizar la evolución de los sistemas [3]. Por ejemplo, la distribución de probabilidad ilustra cómo se reparten las probabilidades de los posibles resultados de un experimento aleatorio. Un pilar clave de la termodinámica fuera del equilibrio son los Teoremas de Fluctuación (*Fluctuation Theorems*, FT), que proporcionan relaciones fundamentales entre las fluctuaciones en sistemas fuera del equilibrio y sus propiedades termodinámicas [3].

1.3.1. Teoremas de fluctuación clásicos.

Los teoremas de fluctuación clásicos describen las propiedades generales de la distribución de probabilidad $p(\Omega)$ para magnitudes funcionales $\Omega[x(t)]$ ⁵, como el trabajo realizado, la entropía producida, u otras variables termodinámicas dependientes de la trayectoria del sistema $x(t)$ [3]. Algunas de las propiedades de la distribución de probabilidad son [25]:

- No negatividad: La probabilidad de que ocurra cualquier evento individual en Ω es siempre no negativa, es decir, $p(\omega) \geq 0$ para todo ω en Ω .
- Normalización: La suma (o integral dependiendo si Ω es discreta o continua) de todas las probabilidades sobre todos los eventos posibles en Ω es igual a 1, es decir, $\sum_{\omega \in \Omega} p(\omega) = 1$ o $\int_{\Omega} p(\omega) d\omega = 1$.
- Probabilidad total: La probabilidad de que ocurra un evento en un espacio muestral puede calcularse como la suma (o integral) de las probabilidades de ese evento sobre todas las particiones posibles del espacio muestral. Para cualquier partición A_1, A_2, \dots de Ω (es decir, conjuntos mutuamente excluyentes cuya unión es Ω), la probabilidad total es $p(\Omega) = \sum_i p(A_i)$ o $p(\Omega) = \int p(A) dA$, donde A representa la partición.

⁵Una magnitud funcional es una función que actúa sobre otra función en lugar de sobre un número escalar o vectorial [24].

- Probabilidad condicional: La probabilidad de un evento dado B dado otro evento A es $p(B|A) = p(A \cap B)/p(A)$, donde $p(A \cap B)$ es la probabilidad de que ambos eventos ocurran y $p(A)$ es la probabilidad de que A ocurra.
- Independencia: Dos eventos A y B son independientes si la probabilidad de que ambos ocurran es el producto de sus probabilidades individuales, $p(A \cap B) = p(A) \cdot p(B)$.

Los teoremas de fluctuación se pueden ver como soluciones modernas a la paradoja de Loschmidt, quien cuestionó los procesos irreversibles en la dinámica que conserva la simetría de inversión temporal [26]. Según Loschmidt, la simetría de inversión del tiempo en la teoría cinética⁶ sugiere que el cambio en la entropía de un sistema durante un cierto período podría ser negativo, lo que contradice la segunda ley de la termodinámica [26]. Es decir la paradoja de Loschmidt plantea: ¿como es posible que pueda haber una flecha termodinámica del tiempo dado que las leyes microscópicas fundamentales son simétricas en el tiempo? Esto porque la simetría temporal implica que para cualquier proceso compatible a estas leyes simétricas, el proceso inverso sería igualmente compatible con las mismas leyes fundamentales, e incluso sería igualmente probable [26].

Los teoremas de fluctuación buscan establecer relaciones generales en sistemas fuera de equilibrio, y su importancia radica en que brindan la posibilidad de obtener un análogo a la segunda ley de la termodinámica al conservar la relación existente entre los cambios de energía y el trabajo aún en trayectorias irreversibles [27]. En general, estos tratan la probabilidad relativa de que la entropía de un sistema que no se encuentra en equilibrio termodinámico aumente o disminuya en un período de tiempo determinado [3].

Los *FT* muestran como la irreversibilidad surge de ecuaciones microscópicas de movimiento reversibles en el tiempo ya que estos son obtenidos de acuerdo con el hecho de que la dinámica es reversible en el tiempo [3]. Las trayectorias o sucesión de estados que ha seguido el sistema desde el estado inicial hasta el estado final en tiempo invertido ocurren, pero se vuelven extremadamente raras a medida que aumenta el tamaño del sistema [3].

Diversos teoremas de fluctuación han surgido con distintos enfoques, y por tanto existen distintas formas de clasificarlos. Estos analizan propiedades estadísticas promediadas sobre todas las posibles trayectorias del sistema. Por lo que un funcional adimensional $\Omega[x(\tau)]$ que esta evaluado a lo largo de una trayectoria completa en el espacio de fases obedece [3]

$$\langle \exp(-\Omega) \rangle = \int d\Omega p(\Omega) \exp(-\Omega) = 1, \quad (1.1)$$

y cumple con la propiedad

$$\langle \Omega \rangle \geq 0, \quad (1.2)$$

proveniente de la convexidad de las funciones exponenciales⁷. Los *FT* implican que hay trayectorias para las que Ω es negativo. Tales eventos se conocen como "violaciones" termodinámicas. La probabilidad de tales eventos disminuye rápidamente para Ω negativo.

⁶La teoría cinética estudia el comportamiento de los sistemas macroscópicos a partir de las propiedades y comportamientos de las partículas individuales que los compone [2]

⁷La *desigualdad de Jensen*, establece que para cualquier función convexa f y una variable aleatoria X , se cumple que $\langle f(X) \rangle \geq f(\langle X \rangle)$. En este contexto, $f(\Omega) = \exp(-\Omega)$ es una función convexa, por lo que se cumple que:

$$\langle \exp(-\Omega) \rangle \geq \exp(-\langle \Omega \rangle).$$

Para ver esto utilizamos un funcional $\omega > 0$ que es un umbral positivo para definir una región donde Ω es significativamente negativo. La probabilidad de que Ω caiga por debajo de $-\omega$ nos dice con qué frecuencia ocurren estas "violaciones". Usando la Ec. [1.1](#) tenemos [\[3\]](#)

$$P[\Omega < -\omega] \leq \int_{-\infty}^{-\omega} d\Omega p(\Omega) e^{-\omega-\Omega} \leq e^{-\omega}. \quad (1.3)$$

Lo que demuestra que la probabilidad de que Ω sea menor que ω está acotada por $\exp(-\omega)$. Esto significa que las "violaciones termodinámica" son raras y decrecen exponencialmente con el umbral $-\omega$. Si consideramos un sistema termodinámico con N grados libertad relevantes (incluida la temperatura T), Ω normalmente será de orden $Nk_B T$ lo que implica que en un sistema grande tales eventos son exponencialmente pequeños [\[3\]](#). Los FT se centran en las fluctuaciones de las cantidades termodinámicas, como el trabajo, en trayectorias temporales individuales de un sistema fuera del equilibrio. Su función de distribución de probabilidad (*PDF* por sus siglas en inglés) sigue una relación de tipo [\[3\]](#).

$$P(-\Omega)/P(\Omega) = \exp(-\Omega). \quad (1.4)$$

Dada la estructura de la Ec. [1.4](#) es posible ver una relación simétrica entre la probabilidad de que un sistema realice por ejemplo un trabajo positivo y la probabilidad de que realice un trabajo negativo.

En el estudio de sistemas fuera de equilibrio, los teoremas de fluctuación juegan un papel crucial al conectar las fluctuaciones termodinámicas con las leyes fundamentales de la termodinámica. En particular, los teoremas de Jarzynski y Crooks ofrecen perspectivas complementarias sobre cómo se relacionan las fluctuaciones en procesos no reversibles con las leyes de la termodinámica.

Igualdad de Jarzynski.

La diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio uno inicial F_i y otro final F_j se puede obtener al elegir una trayectoria termodinámica reversible [\[6\]](#). En esta el trabajo realizado sobre el sistema para llevarlo a un nuevo estado de equilibrio es igual a la diferencia de energía libre entre el estado inicial y final $\Delta F = F_j - F_i$ [\[6\]](#),

$$W \geq \Delta F. \quad (1.5)$$

Sin embargo la desigualdad se da en los procesos irreversibles, y para dar tratamiento a estos Christopher Jarzynski derivó una relación de trabajo fuera equilibrio, la llamada igualdad de Jarzynski (*Jarzynski Equality*, JE) [\[28\]](#),

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (1.6)$$

Dado que el valor esperado $\langle \exp(-\Omega) \rangle$ es igual a 1 (según la ecuación [1.1](#)), se obtiene:

$$1 \geq \exp(-\langle \Omega \rangle).$$

Tomando el logaritmo natural en ambos lados de la desigualdad, obtenemos:

$$\langle \Omega \rangle \geq 0.$$

Por lo tanto, Ω cumple con la propiedad $\langle \Omega \rangle \geq 0$ debido a la convexidad de la función exponencial y la relación establecida por la desigualdad de Jensen [\[8\]](#).

en la que establece la relación que conecta las fluctuaciones del trabajo realizado en un sistema fuera del equilibrio con las diferencias de energía libre entre los estados inicial y final del sistema. Jarzynski desarrolló la igualdad mientras trabajaba en el Laboratorio Nacional de Los Álamos [28], y en su investigación, se preguntó cómo las fluctuaciones térmicas afectan el trabajo realizado en sistemas termodinámicos fuera del equilibrio. La idea clave fue que, incluso cuando un sistema se aleja del equilibrio, se pueden obtener relaciones precisas entre las cantidades termodinámicas si se consideran las fluctuaciones de estas cantidades. Y para derivar la igualdad utilizó técnicas estadísticas donde consideró un sistema inicialmente en equilibrio térmico a una temperatura fija, sometido a un protocolo de trabajo arbitrario que lo lleva fuera del equilibrio [29].

De forma específica, esta igualdad conecta las diferencias de energía libre con el promedio de muchas trayectorias (en el espacio fase clásico) o realizaciones del trabajo, por medio de un parámetro de control $\lambda(t)$ que varía en el tiempo desde un estado inicial a un tiempo t_i hasta un estado final a tiempo t_j [29]. Este parámetro puede ser cualquier variable externa que sea controlable experimentalmente, como el volumen de un gas o la posición de un émbolo [29]. Al cambiar $\lambda(t)$, se realiza trabajo sobre el sistema. La igualdad de Jarzynski puede derivarse a partir de principios fundamentales de la mecánica estadística. Utiliza la probabilidad de cada trayectoria en el espacio de fase, que sigue la distribución de Boltzmann para el estado inicial y la cual está definida para procesos termodinámicos en equilibrio térmico.

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (1.7)$$

donde:

- P_i es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado i con energía E_i .
- $\beta = \frac{1}{k_B T}$ es el inverso de la temperatura, con k_B siendo la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del sistema.
- $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ es la función de partición, que asegura la normalización de las probabilidades.

En su derivación se asume que las leyes de la mecánica clásica son reversibles a nivel microscópico, pero no así que el proceso macroscópico sea reversible. Y considera todas las posibles trayectorias que el sistema puede seguir durante el proceso, sin importar si estas trayectorias mantienen el sistema en equilibrio o no [29]. En contraste con la ecuación 1.5, la igualdad de Jarzynski sigue siendo válida sin importar qué tan rápido ocurra el proceso, esto debido a la forma en que se promedia exponencialmente el trabajo realizado sobre todas las trayectorias posibles [29]. Esta importante propiedad surge de su media exponencial que tiene la propiedad de ser resistente frente a las fluctuaciones grandes del trabajo, que son comunes en procesos rápidos y fuera del equilibrio [3]. Además, el término $e^{-\beta W}$ pondera estas trayectorias de manera que las contribuciones más importantes al promedio vienen de las trayectorias donde el trabajo realizado es cercano a la energía libre, que balancea las trayectorias menos probables donde el trabajo es muy diferente [3]. Para aclarar esto consideremos un sistema que inicialmente está en equilibrio con un baño térmico, lo cual permite la utilización de la distribución de Boltzmann para el estado inicial del sistema. Este sistema se saca fuera de su estado de equilibrio por medio de un agente externo. La temperatura del depósito de calor con el que se termalizó el sistema

antes de que tuviera lugar el proceso es T. Si se cambia el parámetro de control $\lambda(t)$, a través de un protocolo fuera de equilibrio $\lambda(t)$ desde un estado λ_i hasta un estado final λ_j (el cual puede o no estar en equilibrio). Si el sistema está fuera de equilibrio se puede dejar evolucionar hacia equilibrio, siguiendo el postulado de equilibrio (ley -1) manteniendo $\lambda = \lambda_j$ fijo. [30]. Aplicando el logaritmo en ambos lados de la Ec [1.8] y utilizando la desigualdad de Jensen $\langle \ln A \rangle \geq \ln \langle A \rangle$ [8]

$$\begin{aligned}\ln \langle e^{\beta W} \rangle &= \ln e^{\beta \Delta F}, \\ \langle \ln(e^{\beta W}) \rangle &\geq \beta \Delta F,\end{aligned}$$

es posible obtener la ecuación [1.5]

$$\langle \beta W \rangle \geq \beta \Delta F, \quad (1.8)$$

La principal diferencia de [1.8] respecto a [1.5] radica en que ahora se existe un promedio sobre las realizaciones de trabajo irreversible, mientras que el trabajo de la ecuación [1.5] es el trabajo realizado en la trayectoria reversible es decir en un proceso cuasiestático. Otra forma útil de escribir la JE se puede ver como [30]:

$$\langle e^{(-W_{dis})/k_B T} \rangle = 1, \quad (1.9)$$

donde $\langle -W_{dis} \rangle = W - \Delta F$ es el trabajo disipado a lo largo del promedio de muchas trayectorias en el espacio. La ecuación [1.8] nos dice que el trabajo promedio es siempre mayor o igual que la diferencia de energía libre, sin importar la forma de como varíemos el parámetro de control. Mientras la ecuación [1.9] nos dice que la diferencia de energía libre de equilibrio puede inferirse mediante mediciones del trabajo de fuera de equilibrio en muchas realizaciones del experimento y esto es similar al famoso teorema de fluctuación-disipación [31], que también conecta una propiedad de equilibrio (las fluctuaciones) con una propiedad de fuera de equilibrio (la respuesta lineal). Una importante consecuencia de la JE es que, aunque $W_{dis} \geq 0$, la igualdad solo se puede mantener si existen trayectorias fuera de equilibrio con $W_{dis} \geq \Delta F$. Esas trayectorias, a veces se denominan violaciones transitorias de la segunda ley, y representan fluctuaciones de trabajo que aseguran que las ecuaciones microscópicas de movimiento son invariantes en el tiempo [8], es decir la JE de Jarzynski cuantifica el cómo evoluciona la irreversibilidad a partir de ecuaciones de movimiento reversibles [32].

La igualdad de Jarzynski se ha podido verificar en diversos contextos, por ejemplo utilizando experimentos con pinzas ópticas de desdoblamiento de una única molécula de ARN [33] reversible e irreversiblemente entre dos conformaciones una "plegada" y una "desplegada", donde de un extremo de la cadena es sujeta y la otra sufre un estiramiento que rompe la tensión, promoviendo una fuerza de plegamiento y desplegado y por medio de mediciones de trabajo irreversibles, es decir de ir del estado inicial al estado desplegado se obtiene la energía libre del proceso. También se ha probado utilizado simulaciones de dinámica molecular para verificar la JE en el proceso de despliegue de una proteína [34]. Además de estudiar polímeros que están fuera del equilibrio debido a una fuerza externa, y utiliza la igualdad de Jarzynski para relacionar la distribución del trabajo realizado en estos polímeros con la diferencia de energía libre entre sus estados inicial y final [35].

Teorema de fluctuación de Crooks.

El teorema de fluctuación de Crooks (*Crooks fluctuation theorem*, CFT) es fundamental en la termodinámica fuera del equilibrio. Fue propuesto por primera vez por el químico Gavin Crooks en 1999 [36]. El CFT se considera una generalización de la igualdad de Jarzynski porque proporciona información más específica sobre las distribuciones de probabilidad del trabajo en los procesos directos e inversos, como se verá más adelante. Mientras que la igualdad de Jarzynski relaciona el promedio exponencial del trabajo con la diferencia de energía libre, el teorema de Crooks da una relación directa entre las probabilidades del trabajo en los dos procesos opuestos. La igualdad de Jarzynski puede derivarse del teorema de Crooks si se manipula adecuadamente [3]. En CFT establece una relación entre las fluctuaciones que ocurren en los procesos irreversibles y las probabilidades asociadas con los procesos reversibles correspondientes. Ya que para un sistema termodinámico fuera del equilibrio que evoluciona desde un estado i a uno j , la relación entre las probabilidades de que el sistema experimente cierta cantidad de trabajo en la dirección directa (irreversible) y en la dirección inversa (reversible) está relacionada por un factor exponencial de la diferencia entre el trabajo y la diferencia de energía libre entre los estados inicial i y final j [36]. Es decir considera: (1) una distribución de trabajo, $P_F(W)$, relacionado con las trayectorias hacia adelante, $i \rightarrow j$, donde el cambio de energía libre entre los estados de equilibrio i y j es $\Delta F = F_j - F_i$, y (2) la distribución de trabajo $P_R(-W)$ de trayectorias inversas, $j \rightarrow i$; donde ahora el cambio de energía libre $-\Delta F$. Por tanto esta relación de las distribuciones de probabilidad de trabajo a lo largo de los procesos hacia adelante y hacia atrás, respectivamente son [30].

$$\frac{P_F(W)}{P_R(-W)} = \exp\left\{\frac{W - \Delta F}{k_B T}\right\}, \quad (1.10)$$

de esta forma el CFT de Crooks nos dice que si la dinámica de nuestro sistema conduce a alguna probabilidad de realizar trabajo W , entonces la probabilidad de extraer la misma cantidad de trabajo en el proceso inverso difiere exponencialmente y de hecho, solo tienen la misma probabilidad cuando el trabajo realizado es igual a la diferencia de energía libre, es decir en un proceso reversible [27]. El teorema de fluctuación de Crooks se probó para diferentes velocidades de los procesos de fuera de equilibrio y bajo varias temperaturas efectivas [37]. Como consecuencia de la ecuación 1.10 las probabilidades $P_F(W)$ y $P_R(W)$ hacia adelante y hacia atrás respectivamente toman el mismo valor en $W = \Delta F$. Las ecuaciones 1.9 y 1.10 se han empleado además para desarrollar métodos numéricos eficientes para la estimación de energías libres [7].

1.3.2. Teoremas de fluctuación cuánticos.

Los teoremas de fluctuación, como el de Crooks y la igualdad de Jarzynski, tienen su contraparte cuántica [8]. En el régimen cuántico, estos teoremas se extienden para relacionar las fluctuaciones en los valores esperados de los operadores cuánticos con ciertas cantidades termodinámicas, como el trabajo y la energía libre. Los teoremas de fluctuación cuántica, al igual que sus equivalentes clásicos, proporcionan una conexión entre el

comportamiento fuera del equilibrio y las propiedades termodinámicas promedio de los sistemas cuánticos [8]. Estos teoremas cuánticos extienden sus equivalentes clásicos al incorporar efectos específicos de la mecánica cuántica, como las interferencias entre estados superpuestos y la evolución de sistemas mantenidos en estados coherentes⁸, así no solo relacionan las fluctuaciones con cantidades termodinámicas, sino que también capturan cómo la naturaleza cuántica del sistema influye en el comportamiento fuera del equilibrio [8]. La igualdad de Jarzynski y el CFT requieren del conocimiento de los estados iniciales F_i y finales F_f lo implica a menudo la medición de los estados. La forma cuántica de la igualdad de Jarzynski se expresa igual que su contraparte clásica Ec. 1.6, y de igual forma en la Ec. 1.10, donde el promedio ahora se toma sobre las distribuciones de trabajo obtenidas a partir de las mediciones. Aquí, W es el trabajo medido en el protocolo elegido, y ΔF sigue siendo la diferencia en la energía libre entre los estados inicial y final [8]. El CFT se ha probado para diferentes velocidades de los procesos fuera de equilibrio y bajo varias temperaturas efectivas [38] o con campos magnéticos [39]. Mientras que la igualdad cuántica de Jarzynski se ha generalizado a sistemas no hermíticos y que poseen simetría de paridad y temporal (simetría PT)⁹ [40]

En nuestra tesis, abordamos la correspondencia clásico-cuántica de dos sistemas impulsados lejos del equilibrio, inspirados en trabajos previos como los de Jarzynski [12] y Hervaggen [23]. Jarzynski ha utilizado su igualdad para estudiar la relación entre sistemas clásicos y cuánticos en el contexto de un oscilador cuártico impulsado lejos del equilibrio mediante un parámetro de control dependiente del tiempo. En este estudio, se analizan las probabilidades de transición entre estados iniciales y finales, que son fundamentales para las distribuciones de trabajo y están directamente relacionadas con las mediciones de las energías iniciales y finales. Por otro lado, Hervaggen aplica un enfoque similar al de Jarzynski a un oscilador anarmónico sometido a una fuerza externa periódica que varía lentamente. En su trabajo, se examina cómo el cambio en la energía del oscilador, inducido por la fuerza, está estrechamente relacionado con la distribución de probabilidad de trabajo para el sistema.

Nuestra investigación se basa en el protocolo propuesto por Jarzynski [12] para investigar las probabilidades de transición entre estados en ambos sistemas. Al mismo tiempo, utilizamos el trabajo de Hervaggen [23] para guiar el análisis de las distribuciones de trabajo, permitiéndonos realizar una correspondencia entre los enfoques clásico y cuántico. Haciendo uso de los conceptos y herramientas abordados en esta introducción, como los teoremas de fluctuación, nuestra tesis no solo crea una conexión entre trabajo y energía en sistemas fuera de equilibrio, sino que también cuantifica las fluctuaciones en sus versiones clásica y cuántica. Al integrar estos conceptos, establecemos un marco para analizar y desarrollar una correspondencia clásico-cuántica en las distribuciones de trabajo, permitiéndonos comprender el efecto de las fluctuaciones en ambos contextos.

⁸En un sistema coherente, las fases relativas entre los estados cuánticos se mantienen fijas, permitiendo la superposición y la interferencia. La coherencia permite que diferentes caminos cuánticos interfieran entre sí, que es una propiedad puramente cuántica proveniente de la naturaleza ondulatoria de la luz. Sin embargo la coherencia puede ser destruida por la interacción con el entorno, por ejemplo la medición [11].

⁹Un sistema posee simetría PT, si es invariante bajo una reflexión sobre el origen del sistema (P) \mathbf{r} por $-\mathbf{r}$, y ante el cambio temporal (T) de t por $-t$ [11].

Capítulo 2

Distribuciones de trabajo.

En un proceso termodinámico en el que se lleva al sistema lejos del equilibrio como el descrito por Jarzynski [12], la evolución clásica del sistema se describe mediante las ecuaciones de Hamilton. En el proceso se debe considerar las eficiencias asociadas con la conversión de energía disponible a trabajo útil. Esto porque la irreversibilidad o la velocidad del proceso pueden llevar a la energía a convertirse en formas no aprovechables, como el calor generado por fricción u otros efectos disipativos [4].

Desde el punto de vista cuántico en el proceso dado por Jarzynski [12], la evolución está determinada por la ecuación de Schrödinger, que describe cómo varía el estado del sistema $|\psi(t)\rangle$ en el tiempo. En un proceso termodinámico la irreversibilidad puede tener efectos diversos y la eficiencia puede ser diferente en comparación con los sistemas clásicos. La eficiencia puede estar asociada con la degradación de la coherencia cuántica y el aumento de la entropía, lo que puede limitar la eficiencia de ciertos procesos [6]. O por el contrario puede ocurrir que la eficiencia cuántica supere la clásica pues los sistemas cuánticos pueden explorar estados superpuestos manteniendo la coherencia [8], puesto que esta última permite la interferencia constructiva y destructiva, lo que puede optimizar ciertos procesos cuánticos [8]. Por ejemplo, se ha observado en motores térmicos cuánticos que mantener la coherencia entre diferentes estados puede permitir un transporte de energía más eficiente [41] y debido a la propiedad de superposición de estados, un motor cuántico puede explorar múltiples trayectorias simultáneas que optimizan el proceso de conversión de energía a trabajo útil.

2.1 *Quench* clásico y cuántico.

El proceso termodinámico fuera de equilibrio que utiliza Jarzynski [12] es el llamado *quench*, un proceso fuera de equilibrio que ocurre cuando un parámetro del sistema cambia abruptamente en el tiempo. El *quench* implica que este parámetro es una función del tiempo, y el tiempo del *quench* permite recorrer la evolución temporal fuera de equilibrio, por lo que se convierte en el parámetro clave a considerar en el análisis de la dinámica del sistema, y que se puede describir desde el punto de vista clásico y cuántico. Clásicamente

se refiere a una transición de un estado de equilibrio (siempre) a otro que puede o no estar en equilibrio [42], implicando un cambio de los parámetros del sistema y que ocurre tan rápido que al sistema no le da tiempo de acoplarse completamente a las nuevas condiciones, provocando cambios en las variables termodinámicas imposibilitando el intercambio de calor entre el sistema y su entorno, haciendo que este proceso sea termodinámicamente no adiabático [42]. El ejemplo típico de este tipo de procesos es el que ocurre en el *templado* y que es un proceso térmico en la fabricación de metales, especialmente en el caso de aceros y aleaciones y consiste en calentar el material a temperaturas muy altas para después enfriarlo rápidamente. En este contexto, el *quench*, ocurre en la etapa de enfriamiento rápido del material después de haber sido calentado. Este enfriamiento se lleva a cabo de manera rápida, al sumergirlo en un medio como agua, aceite u otros líquidos especializados. Esto con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del material, como la dureza y la resistencia. [42] Por otra parte un *quench* desde el punto de vista cuántico es un protocolo en el que se cambian algunos parámetros del sistema de manera repentina y no adiabática en el sentido dinámico. En este tipo de procesos de evolución se prepara un sistema cuántico (que puede o no estar en equilibrio) cerrado en un estado propio de un Hamiltoniano inicial H_i y luego este se hace evolucionar por medio de un cambio abrupto en alguno de los parámetros que lo definen hasta un Hamiltoniano final H_f ocasionando que el comportamiento del sistema pueda volverse muy complejo rápidamente y no trivial [43]. A esto a veces se le conoce como un enfriamiento “instantáneo”, en contraste con un protocolo “lento” donde el cambio es continuo del Hamiltoniano H_i a H_f [43]. La evolución de los sistemas por medio de un *quench* ha sido tema emergente de investigación debido a las cuestiones que plantea las cuales también pueden ser abordadas a través de experimentos. Entre los sistemas experimentales más fascinantes se encuentran los sistemas de muchos cuerpos en gases diluidos compuestos por una gran cantidad de partículas, como átomos o moléculas, que están enfriadas a temperaturas extremadamente bajas, permitiendo investigar fenómenos como transiciones de fase en sistemas electrónicos en condiciones controladas [44] al ajustar rápidamente los parámetros del Hamiltoniano, como la fuerza de interacción entre partículas [43]. Frecuentemente, estos sistemas se hallan en estados alejados del equilibrio, y muestran tiempos de termalización extendidos. Esta característica es particularmente evidente en el caso de átomos fríos confinados en redes ópticas unidimensionales [43]. Dentro del campo de *quench* cuántico, surgen interrogantes que presentan la posibilidad de ser exploradas a través de experimentos. Algunas de estas cuestiones son: ¿Qué distingue la dinámica entre sistemas genéricos que interactúan y aquellos con Hamiltonianos que son integrables? ¿Cuáles son los procesos y lapsos de tiempo involucrados en la termalización de sistemas cuánticos cerrados? Otras preguntas adicionales son, si el Hamiltoniano inicial o final, o ambos, pueden dar lugar a fenómenos como el ferromagnetismo o la superconductividad, y cómo estos responden o evolucionan durante un proceso de *quench*. ¿Existe alguna universalidad en la dinámica cuando el *quench* está cerca de algún punto crítico? [43] Y aunque en este trabajo no intento aclarar o responder estas preguntas, vale la pena mencionarlas para subrayar el interés que generará el estudio de *quenches* cuánticos. Nuestro interés se centra particularmente cuando un sistema es sometido a un *quench* desencadenando una redistribución de la energía. Esto conlleva la manifestación de fenómenos intrínsecamente ligados al trabajo realizado durante este proceso de transición.

La función de distribución ^[1] permite el estudio de fluctuaciones y respuestas en sistemas termodinámicos clásicos. Estas son las desviaciones de las cantidades macroscópicas promedio debido a las fluctuaciones microscópicas ^[29].

Para hacer el análisis clásico y cuántico de la distribución de trabajo en un proceso en el que se realiza un *quench*, el primer paso que consideraremos es un sistema cerrado preparado en equilibrio con un depósito térmico de temperatura T . Antes de que el proceso de inicio, el sistema y el baño se desacoplan y dado que están aislados durante la proceso, este proceso es adiabático en el sentido térmico pues no hay intercambio de calor con el ambiente ^[2], ya que el cambio en el sistema ocurre de forma muy rápida. Utilizamos el protocolo de medición de dos puntos dado en la Secc. ^[1.2] para definir el trabajo cuántico como la diferencia de energías inicial y final (con el propósito de establecer la comparación clásico-cuántica), con la diferencia de que no estamos considerando la medición proyectiva final, sino el estado evolucionado en el tiempo después del *quench* que está distribuido sobre el conjunto de energías finales.

$$W = E_n^B(\lambda(\tau)) - E_m^A(\lambda(0)), \quad (2.1)$$

donde E_m^A y E_n^B son los valores propios m -ésimo y n -ésimo producidos durante las mediciones inicial A y final, B son los índices que representan la configuración inicial y final. Cada energía, tanto A como B dependen del parámetro λ que cambia el *quench* y éste del tiempo del *quench* τ . Aquí el trabajo cuántico tiene una naturaleza estocástica, proveniente de: 1) La fluctuación aleatoria vinculada a la elección de una energía inicial E_m^A , 2) la aleatoriedad asociada con el colapso de la función de onda final al realizar una medición proyectiva de la energía final ^[8].

El proceso clásico análogo, consiste en un sistema que se encuentra en equilibrio térmico con el reservorio que lo contiene y el cual sufre una evolución determinada por las ecuaciones de Hamilton ^[12]. El aislamiento térmico del sistema produce que el trabajo realizado en el sistema sea el cambio en su energía interna.

$$W = H_B(z_\tau) - H_A(z_0), \quad (2.2)$$

dónde z_0 es el conjunto de condiciones iniciales y z_τ es el conjunto de condiciones evolucionadas después del *quench* tras haber modificado el parámetro del sistema modulado por τ . Como en el caso cuántico, W es una variable aleatoria, sin embargo, en este caso, la fuente de aleatoriedad proviene exclusivamente de la selección del microestado inicial z_0 a partir de una distribución en equilibrio térmico ^[12].

En sistemas fuera de equilibrio clásicos o cuánticos, la obtención de la información del sistema se traduce en calcular la distribución de probabilidad de alguna variable de interés, por ejemplo el trabajo $P(W)$. La distribución de trabajo proporciona información sobre las diferentes cantidades de trabajo realizadas durante las transiciones de energía en el sistema, indicando cuánta energía se disipa en forma de trabajo durante el proceso, por lo que proporciona información detallada sobre la eficiencia del proceso ^[36]. Una característica de $P(W)$ es que las partes de la distribución que se extienden hacia los extremos de los valores de trabajo también llamadas "colas" en la distribución representan

¹La función de distribución asociada a una variable aleatoria real X es una función que describe la probabilidad acumulada de que la variable aleatoria X tome un valor igual o menor que un valor específico x . ^[25]

la energía disipada en el proceso de forma irreversible [23]. Las colas de la distribución pueden mostrar cómo las fluctuaciones afectan al trabajo realizado por el sistema, esto porque las colas representan las regiones de la distribución donde las probabilidades de observar valores extremadamente altos o bajos no son cero. Además la forma y el ancho de la distribución de trabajo proporcionan información sobre la eficiencia del proceso en la conversión de energía.

2.2 Distribución de trabajo clásico.

Consideremos la función hamiltoniana de un sistema unidimensional sujeto a una fuerza conservativa cuyo potencial depende de un parámetro externo λ [12]

$$H(z, \lambda) = \frac{p^2}{2M} + V(\lambda, q), \quad (2.3)$$

que está descrito en términos de las variables canónicas p y q y que consta del término cinético, más un término potencial $V(\lambda, q)$, con M igual a la masa, y el parámetro dependiente del tiempo de la forma $\lambda = \lambda_0 + vt$, donde v es la velocidad con la que cambia el sistema, λ_0 es el parámetro inicial. Para obtener la distribución de trabajo es necesario hacer algunas suposiciones adicionales. Primero, consideramos que en el sistema termodinámico las superficies de nivel del Hamiltoniano forman curvas cerradas simples en el espacio fase [12]. Esto porque simplifica el análisis del comportamiento dinámico del sistema, al proporcionar una estructura geométrica más manejable para estudiar sus propiedades dinámicas. Además, esta hipótesis implica que las trayectorias en el espacio fase están confinadas a regiones bien definidas, lo que facilita la predicción y el control del comportamiento del sistema en diversos valores de los parámetros del sistema. Al asumir que las superficies de nivel del Hamiltoniano tienen ciertas propiedades geométricas, se pueden derivar teoremas como el de Liouville que establece que la evolución temporal de un sistema Hamiltoniano conserva el volumen en el espacio de fases implicando que la densidad de estados en el espacio de fases se mantenga constante a lo largo del tiempo [45]. Puesto que nos interesan los estados inicial y final del sistema y nos los estados intermedios por los cuales el sistema se encuentra durante el proceso de *quench*, es posible proponer que el tipo de proceso en términos estadísticos que estaremos trabajando es del tipo *Markoviano* [46], es decir la probabilidad de que el sistema pase de un estado a otro depende únicamente del estado actual y no de cómo se llegó a ese estado, esta propiedad conocida como "falta de memoria" [46], es esencial para proponer que la función que describe la distribución de la variable de trabajo W , sea

$$P^C(W) \simeq \int dE_\tau \int dE_0 P(E_\tau|E_0) P_A(E_0), \quad (2.4)$$

donde el índice C denota que es la distribución clásica. Identificamos a $P_A^C(E_0)$ como la distribución de probabilidad inicial que tomaremos en equilibrio como hipótesis, donde E_0 representa la energía inicial del sistema antes de que ocurra el proceso o *quench*, y $P^C(E_\tau|E_0)$ la distribución de probabilidad de que el sistema al final del proceso tenga energía E_τ (donde τ es el tiempo de *quench* y por tanto E_τ es la energía final), dado que

inició con energía inicial E_0 . Sin embargo se requiere agregar a la Ec. 2.4 una condición que garantice de manera *ad-hoc* que $W = E_0 - E_\tau$, dada nuestra definición de trabajo, para esto agregamos la función $\delta(W - (E_\tau - E_0))$, de la siguiente forma

$$P^C(W) = \int dE_\tau \int dE_0 P(E_\tau|E_0) P_A(E_0) \delta(W - (E_\tau - E_0)), \quad (2.5)$$

donde finalmente, sumamos sobre todas las configuraciones iniciales y finales posibles y de esta forma la distribución $P^C(W)$ será 0 fuera del intervalo $[E_\tau, E_0]$ y 1 dentro de él.

2.2.1. Cálculo de la distribución de energía inicial.

Para calcular $P_A^C(E_0)$ vamos a asumir que el sistema inicialmente fue puesto en contacto con un baño térmico a temperatura T por lo que la densidad de probabilidad en el espacio de fase es $P_A(z)$ donde $z = (p, q)$ es un punto específico en el espacio fase [47].

$$P_A(z) = \frac{1}{\mathcal{V}_0} \int \rho(z) d^{3N}z, \quad (2.6)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad de probabilidad en el espacio de fase, y \mathcal{V}_0 el volumen fundamental [2] y representa la densidad de estados en el espacio de fase por unidad de volumen [47], y que equivale a

$$\mathcal{V}_0 = \frac{(2\pi\hbar)^{3N}}{N!}. \quad (2.7)$$

El volumen fundamental en el espacio de fase está en términos de \hbar esto debido a que la cantidad mínima de volumen en el espacio fase relacionado con con el principio de incertidumbre el cuál establece que $\Delta q \Delta p \geq \hbar/2$, lo que implica que hay una mínima celda de volumen en el espacio de fases que puede ser ocupada por el estado de una partícula, esta condición asegura que se respete el principio de incertidumbre y, por lo tanto, cualquier correspondencia entre las descripciones clásica y cuántica será físicamente consistente, ya que en la descripción cuántica de un sistema, el volumen en el espacio de fase ocupado por un estado está directamente relacionado con la densidad de estados accesibles para el sistema. La celda mínima es $\Delta q \Delta p = 2\pi\hbar$ [47],

$$P_A(z) = \frac{N!}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \rho(z) d^{3N}z. \quad (2.8)$$

Sacando el diferencial de la Ec. 2.6

$$dP_A(z) = \frac{N!}{(2\pi\hbar)^{3N}} \rho(z) d^{3N}z, \quad (2.9)$$

sin embargo en el espacio fase, la distribución de probabilidad $\rho(z)$ para un estado térmico se puede expresar como

$$\rho(z) = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta H(z)}, \quad (2.10)$$

²La cantidad mínima de volumen en el espacio de fase que puede ser ocupado por el estado de un sistema [47].

para $\beta = \frac{1}{k_B T}$ el inverso de la temperatura T del sistema, k_B como la constante de Boltzmann, Z_A es la función de partición canónica, definida como

$$Z_A = \int e^{-\beta H(z)} dz, \quad (2.11)$$

donde la integral se toma sobre todas las variables del espacio canónico, $H(z)$ es la función Hamiltoniana del sistema. Sustituyendo la expresión [2.10](#) en la ecuación [2.9](#)

$$dP_A(z) = \frac{N!}{(2\pi\hbar)^{3N}} \rho(z) d^{3N} z = \frac{N!}{(2\pi\hbar)^{3N} Z_A} e^{-\beta H(z)} d^{3N} z. \quad (2.12)$$

En equilibrio termodinámico, la energía promedio del sistema U se mantiene constante y es igual al valor esperado de la energía total del sistema, es decir, $U = \langle E \rangle$. Y dado que la energía promedio se mantiene constante, la función Hamiltoniana $H(z)$ también debe ser constante y igual a E_0 [\[2\]](#). Ahora la probabilidad de encontrar un sistema con energía entre $E_0 + \Delta E_0$ se obtiene si reescribimos la ecuación anterior como,

$$dP_A(E_0) = \frac{N!}{Z_A^C (2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta E_0} \int_{E_0 \leq H(z) \leq E_0 + \Delta E_0} d^{3N} z. \quad (2.13)$$

No obstante identificamos el número de microestados en la capa de energía de espesor E_0 como $\Sigma(E, V, N)$

$$\Sigma(E, V, N) \equiv \frac{N!}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{E_0 \leq H(z) \leq E_0 + \Delta E_0} d^{3N} z, \quad (2.14)$$

y por tanto la Ec. [2.13](#) queda

$$dP_A(E_0) = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta E_0} \Sigma(E, V, N). \quad (2.15)$$

Podemos calcular $\Sigma(E, V, N)$ a través de la densidad de estados,

$$g_A(E_0) dE_0 = \frac{\partial \Sigma}{\partial E_0} dE_0, \quad (2.16)$$

que describe cómo cambia el número de microestados con respecto a la energía y por tanto nos dice cómo se distribuye la energía. En un sistema cerrado donde la energía se conserva, la densidad de estados es no nula solo cuando la energía total del sistema se encuentra en un estado específico con energía E_0 . Esto se puede escribir como,

$$g_A(E_0) = \frac{1}{h} \int \delta(E_0 - H(z)) dz, \quad (2.17)$$

por lo que ahora podemos escribir a dP_A como,

$$dP_A = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta E_0} \Sigma,$$

$$\int dP_A = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta E_0} \int \frac{\partial \Sigma}{\partial E_0} dE_0,$$

$$P_A = \frac{1}{Z_A^C} e^{-\beta E_0} g_A(E_0), \quad (2.18)$$

Por otra parte y por conveniencia la densidad de estados $g_\lambda(E)$ la escribimos como

$$g_\lambda(E) = \frac{1}{h} \frac{\partial \mathcal{V}(E, \lambda)}{\partial E}, \quad (2.19)$$

donde $\mathcal{V}(E, \lambda)$ representa el volumen en el espacio de fase de todas las microconfiguraciones accesibles con energía E para un sistema con un parámetro λ . La diferencia de $\mathcal{V}(E, \lambda)$ respecto a \mathcal{V}_0 es que este último es una cantidad fija y universal, independiente del sistema específico, y $\mathcal{V}(E, \lambda)$ es específico del sistema y depende de la energía E .

$$\mathcal{V}(E, \lambda) = \int dz \Theta(E - H(z, \lambda)), \quad (2.20)$$

y $\Theta(E - H(z, \lambda))$ la función de Heaviside que impone que sólo se consideren las configuraciones donde la energía es mayor o igual a $H(z, \lambda)$. Además para un sistema global cerrado tenemos que $E = H(z)$, de esta forma, podemos relacionar este volumen con el área en la superficie de energía E .

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(E, \lambda) &= \int dz \Theta(E - H(z, \lambda)) = \int \int \Theta(E - H((p, q), \lambda)) dpdq, \\ &= \int \int dpdq = \oint_{H=E} pdq, \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde esta última igualdad se justifica utilizando el teorema de Stokes³ y la conservación de la energía ya que esto último implica que el movimiento del sistema se restringe a la superficie de energía constante en el espacio de fase [2]. Esta forma de expresar el volumen del espacio fase nos permite simplificar los cálculos posteriores además, trabajar directamente con la integral sobre la curva de energía constante eliminana la necesidad de considerar la distribución completa del espacio de fase.

2.2.2. Cálculo de la distribución condicional de energía.

Ahora queremos obtener una forma de calcular la distribución de probabilidad condicional

$$P^C(E_\tau | E_0) = \frac{P^C(E_\tau \cap E_0)}{P^C(E_0)}, \quad (2.22)$$

que se encuentra en términos de la probabilidad inicial $P^C(E_0)$, y de la probabilidad conjunta $P^C(E_\tau \cap E_0)$

$$P^C(E_\tau \cap E_0) = \int \int g(E_\tau, E_0) dz_\tau dz_0. \quad (2.23)$$

³El teorema de Stokes relaciona una integral de superficie de la rotacional de un campo vectorial con una integral de línea del campo vectorial a lo largo del borde de la superficie.

$$\int \int_S (\nabla \times A) \cdot dS = \oint_{\partial S} A \cdot dr$$

Para el caso del espacio de fase, el campo vectorial A y el contorno ∂S se interpretan como: $A = (p, 0)$. [48]

Sin embargo la densidad conjunta (que es la que describe la probabilidad de que dos o más variables tomen ciertos valores específicos simultáneamente [25]) se puede escribir utilizando la condición [25],

$$g(E_\tau, E_0) = g(E_\tau|E_0)g(E_0), \quad (2.24)$$

por lo que sustituyendo en la Ec. 2.24 la Ec. 2.23 tenemos,

$$P^C(E_\tau \cap E_0) = \int \int g_{B|A}(E_\tau|E_0)g_A(E_0)dz_\tau dz_0, \quad (2.25)$$

y utilizando la relación Ec. 2.19 en la Ec. 2.25 tenemos ,

$$\int g_{B|A}(E_\tau|E_0)dz_\tau = \delta(E_\tau - H_B(z_\tau(z_0))), \quad (2.26)$$

lo que elimina la integral de z_τ , para llegar a la forma clásica de probabilidad de transición.

$$P^C(E_\tau|E_0) = \frac{\int \delta(E_0 - H_A(E_0))\delta(E_\tau - H_B(z_\tau(z_0)))dz_0}{\int \delta(E_0 - H_A(E_0))dz_0}, \quad (2.27)$$

donde $z_\tau(z_0)$ son las coordenadas del espacio fase al tiempo de *quench* τ que dependen de las coordenadas iniciales z_0 .

2.2.3. Discretización de la distribución de trabajo.

Puesto que hemos elegido convenientemente las energías cuánticas cómo las energías en las que trabajaremos los casos clásicos y cuánticos, requerimos discretizar el espacio fase como se ve en el ejemplo de la Fig. 2.1. Procedemos a definir los intervalos de energía del Hamiltoniano inicial H_A que es el rango de valores de energía E que satisface.

$$m\hbar \leq \mathcal{V}(E, A) < (m+1)\hbar, \quad \text{para } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.28)$$

Esta relación Ec. 2.28 sugiere que el volumen en el espacio de fase correspondiente a una energía E está cuantizado en unidades de \hbar , y por tanto ahora la energía se escribirá como E_m^A donde A indica que estamos en la energía correspondiente al Hamiltoniano inicial H_A , y m es índice que recorre cada nivel energético. Por tanto la ecuación 2.21 en términos de la energía E_m^A en el intervalo dado Ec. 2.28 es:

$$\mathcal{V}(E_m^A, A) = \oint_{E_m^A} pdq, \quad (2.29)$$

esta integral se puede resolver utilizando la regla del punto medio en donde suponemos que p es continua en $[m\hbar, (m+1)\hbar]$. Si esto ocurre, entonces

$$\mathcal{V}(E_m^A, A) = \oint_{E_m^A} pdq = \frac{m\hbar + (m+1)\hbar}{2} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar. \quad (2.30)$$

De manera análoga, si ahora consideramos otro intervalo ya sea el n -ésimo para algún Hamiltoniano H_B y la correspondiente energía E_n^B , obtenemos:

$$\mathcal{V}(E_n^B, B) = \oint_{E_n^B} pdq = \frac{n\hbar + (n+1)\hbar}{1} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar, \quad (2.31)$$

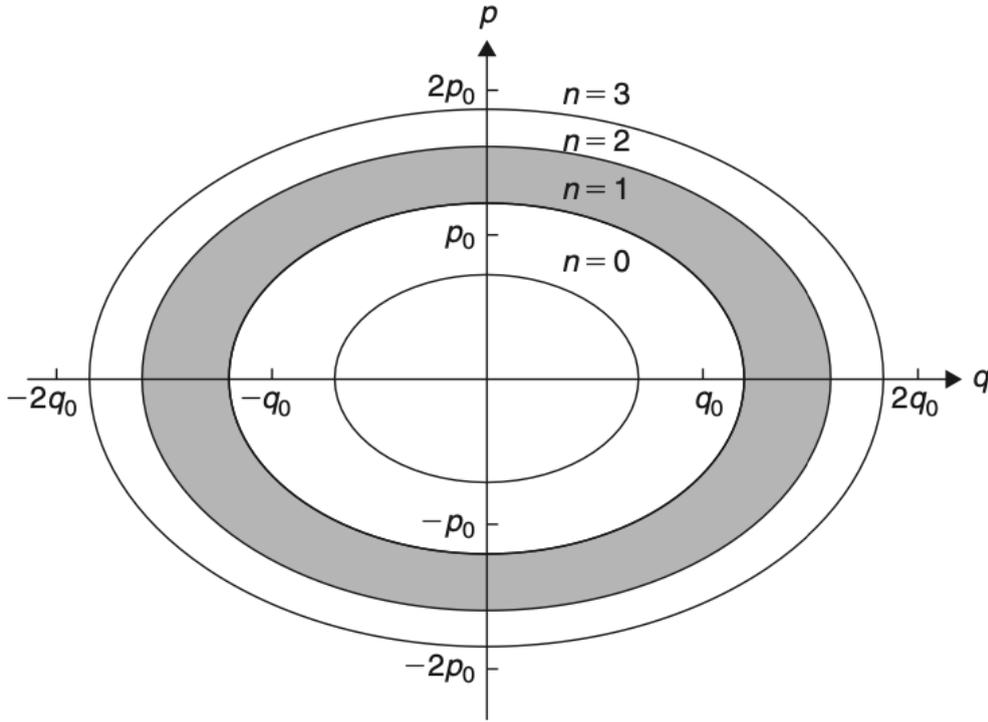


Figura 2.1: Discretización del espacio fase del oscilador armónico [47].

donde ahora \mathcal{V} tiene unidades del inverso de la energía, $1/J$. Que el volúmen del espacio fase esta discretizado implica que también la densidad de estados cambia y por tanto la ecuación 2.19 se puede escribir como,

$$g_A(E_m^A) \approx \frac{1}{\hbar} \frac{\delta \mathcal{V}}{\delta E_m^A} \quad \rightarrow \quad g_A(E_m^A) \delta E_m^A \hbar \approx \delta \mathcal{V}, \quad (2.32)$$

donde ahora $g_A(E_m^A) \delta E_m^A \hbar$ representa el número de estados en un intervalo de energía y por tanto es una cantidad adimensional. Por otra parte, regresando al intervalo en la Ec. 2.28, restamos $(m+1)\hbar$,

$$m\hbar - (m+1)\hbar \leq \mathcal{V} - (m+1)\hbar < 0,$$

$$-\hbar \leq \delta \mathcal{V} < 0,$$

$$\delta \mathcal{V} \geq \hbar, \quad (2.33)$$

por lo que el cambio mínimo en el volumen en el espacio de fase debido a un cambio en la energía discreta es del orden de \hbar proveniente de la discretización de la energía, por tanto,

$$\delta E_m^A \approx \frac{1}{g_A(E_m^A)}, \quad (2.34)$$

cuando hay una densidad grande de estados cerca de una energía específica, un cambio pequeño en la energía discreta resultará en un cambio grande en el volumen en el espacio

de fase. Aquí la Ec. 2.34 δE_m^A es el ancho del m -ésimo intervalo de energía de H_A . Para una función suave $f(E_0)$ el teorema del valor medio nos dice⁴

$$\int dE_0 f(E_0) = \delta E_m^A f(E_m^A), \quad (2.35)$$

por lo que utilizando la Ec. 2.34 en la Ec. 2.35 se tiene,

$$\int dE_0 f(E_0) \approx \frac{1}{g_A(E_m^A)} f(E_m^A). \quad (2.36)$$

Empleemos ahora este resultado para obtener las coordenadas z_0 pertenecientes al Hamiltoniano H_A dentro del intervalo m -ésimo intervalo, sustituyendo la relacion en la Ec. 2.18 correspondiente a la densidad de probabilidad $P(E_m^A)$,

$$P_A^C(m) = \int_m dE_0 P_A(E_0) \approx \frac{P_A(E_m^A)}{g_A(E_m^A)} = \frac{e^{-\beta E_m^A} g_A(E_m^A)}{Z_A^C g_A(E_m^A)},$$

$$P_A^C(m) = \int_m dE_0 P_A(E_0) \approx \frac{e^{-\beta E_m^A}}{Z_A^C}. \quad (2.37)$$

Puesto que la probabilidad se obtiene integrando la densidad de probabilidad, tenemos que la probabilidad condicional de terminar en el n -ésimo intervalo de energía (E_n^B), dada la energía inicial representativa del m -ésimo intervalo (E_m^A) es,

$$P^C(n|m) = \int dE_\tau P^C(E_\tau|E_0 = E_m^A) = \delta E_n^B P^C(E_n^B|E_m^A), \quad (2.38)$$

para $\delta E_n^B \approx 1/g_B(E_n^B)$ (donde este resultado es el análogo al que se obtuvo para δE_m^A), obtenemos finalmente que,

$$P^C(n|m) = \int dE_\tau P^C(E_\tau|E_0 = E_m^A), \quad (2.39)$$

$$P^C(n|m) \approx \frac{1}{g_B(E_n^B)} P^C(E_n^B|E_m^A), \quad (2.40)$$

donde $P^C(n|m)$ es la probabilidad de transición clásica, o la probabilidad de que las trayectorias que evolucionan desde las condiciones iniciales tomadas de un muestreo con energía E_m^A , en algún tiempo de *quench* $t = \tau$, algunas de ellas se encuentren en el intervalo de energía $[E_n^B, E_{n+1}^B]$. Por lo tanto la distribución de trabajo clásica se puede reescribir como la suma de los intervalos de energía inicial (m) y final (n),

$$P^C(W) = \sum_{n,m} \int_n dE_\tau \int_m E_0 P^C(E_\tau|E_0) P_A^C(E_0) \delta(W - (E_\tau - E_0)),$$

$$\approx \sum_{n,m} \int_n dE_\tau \int_m E_0 P^C(E_\tau|E_0) P_A^C(E_0) \delta(W - (E_n^B - E_m^A)),$$

⁴Teorema del valor medio: $\int_a^b f(x)dx = (b-a)f(c)$ [48]

$$P^C(W) \approx \sum_{n,m} P^C(n|m) P_A^C(m) \delta(W - (E_n^B - E_m^A)), \quad (2.41)$$

donde se ha identificado que:

$$\int_m dE_0 P_A^C(E_0) = P_A^C(m), \quad (2.42)$$

$$\int_n dE_\tau P^C(E_\tau | E_m^A) = P^C(n|m), \quad (2.43)$$

son las probabilidades inicial y de transición entre capas de energía para el caso clásico respectivamente.

2.3 Distribución de trabajo cuántico.

La contraparte cuántica del cálculo de la distribución de trabajo se obtiene considerando que el Hamiltoniano clásico Ec. 2.3 sufre el reemplazo de las variables de posición q y momento q por el de sus operadores hermíticos correspondientes

$$\hat{H}(\lambda) = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \lambda \hat{q}^4, \quad (2.44)$$

La función de onda nos proporciona información sobre la distribución espacial del sistema en un momento dado. Esta función puede expresarse como $\psi(q, t) = \langle q | \psi_t \rangle$, donde $|\psi_t\rangle$ es el estado cuántico del sistema en el tiempo t , representado como un vector en un espacio de Hilbert, en la base de posiciones $\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle$. Cuando el sistema experimenta un cambio, esta evolución está descrita por la ecuación de Schrödinger. Aplicando el Hamiltoniano inicial sobre sus propios estados y valores, y después del *quen*ch, sobre el estado inicial que suponemos es un estado térmico en los eigenestados del Hamiltoniano inicial, obtenemos los eigenestados y eigenvalores del sistema.

$$\phi_m^A(q) = \langle q | \phi_m^A \rangle, \quad \hat{H}_A | \phi_m^A \rangle = E_m^A | \phi_m^A \rangle, \quad (2.45)$$

$$\phi_n^B(q) = \langle q | \phi_n^B \rangle, \quad \hat{H}_B | \phi_n^B \rangle = E_n^B | \phi_n^B \rangle, \quad (2.46)$$

en donde los índices m y n representan los diferentes niveles de energía que se pueden medir en los estados inicial y final, respectivamente, del sistema cuántico.

El trabajo realizado se puede determinar mediante una medición proyectiva del estado inicial $\hat{H}_A(t = 0)$ devolviendo E_m^A , y como estamos considerando fluctuaciones para el estado final, entonces la otra no es una medición proyectiva sino es el estado evolucionado al tiempo de *quen*ch $\hat{H}_B(t = \tau)$ se obtiene E_n^B .

$$W = E_n^B - E_m^A, \quad (2.47)$$

Puesto que el sistema es el mismo que se describe en la distribución de trabajo clásico como se vio en la Sec. 2.1, la distribución de trabajo cuántico se puede suponer de manera *ad hoc* como

$$P^Q(W) = \sum_{n,m} P^Q(n|m) P_A^Q(m) \delta(W - (E_n^B - E_m^A)). \quad (2.48)$$

En la ecuación 2.48 se observa una igualdad que contrasta con el caso clásico en 2.41 esto se debe a que, en el caso clásico, se realizaron varias aproximaciones para cuantizar las energías clásicas y establecer así la correspondencia con el sistema cuántico, sin embargo aquí es claramente innecesario hacer alguna aproximación. Es debido a esta correspondencia que vemos en 2.48 que esta conformada por la probabilidad de transición $P^Q(n|m)$, la probabilidad inicial $P_A^Q(m)$, y por la condición $\delta(W - (E_n^B - E_m^A))$.

Sin embargo para calcular estos elementos mencionados de la distribución de trabajo se procederá comenzando con la probabilidad inicial $P_A^Q(m)$. Al inicio del proceso la partícula se encuentra en contacto con un baño térmico que permite que el sistema se encuentre en un estado de equilibrio térmico. Esta interacción con el entorno hace que la información sobre el estado cuántico exacto de la partícula se pierda, lo que resulta en un estado cuántico mixto [10]. Como resultado, se requiere una descripción estadística en términos de un estado mixto para representar la variabilidad de los estados posibles. La matriz de densidad de un sistema en equilibrio térmico contiene información sobre las probabilidades de encontrar la partícula en diferentes estados cuánticos posibles. Es decir representa la distribución de probabilidad de los estados cuánticos del sistema en equilibrio térmico, y esta definida por la ecuación de Boltzmann-Gibbs,

$$\rho = \frac{e^{-\beta \hat{H}_A}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_A})}, \quad (2.49)$$

donde

$$\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_A}) = \sum_m \langle \phi_m^A | e^{-\beta \hat{H}_A} | \phi_m^A \rangle = \sum_m e^{-\beta E_m^A} \langle \phi_m^A | \phi_m^A \rangle, \quad (2.50)$$

$$= \sum_m e^{-\beta E_m^A} = Z_A^Q. \quad (2.51)$$

donde Z_A^Q es la función de partición. Queremos ver el valor esperado de la matriz de densidad que describe el estado de equilibrio térmico en cada eigenestado del Hamiltoniano inicial, y por tanto tendremos que la probabilidad es,

$$\begin{aligned} P_A^Q &= \langle \phi_m^A | \rho | \phi_m^A \rangle, \\ &= \langle \phi_m^A | \frac{1}{Z_A^Q} \sum_m e^{-\beta \hat{H}_A} | \phi_m^A \rangle, \\ &= \frac{1}{Z_A^Q} \langle \phi_m^A | \sum_m e^{-\beta \hat{H}_A} | \phi_m^A \rangle. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Aquí la suma corre sobre todos los posibles eigenestados del Hamiltoniano \hat{H}_A y E_m^A sus correspondientes autovalores. Por lo tanto la probabilidad inicial es simplemente

$$P_A^Q(m) = \frac{e^{-\beta E_m^A}}{Z_A^Q}. \quad (2.53)$$

Una vez obtenida la probabilidad inicial el siguiente paso es el cálculo de la probabilidad de transición de obtener el n -ésimo estado propio de \hat{H}_B al realizar la medición, dado que se partió del m -ésimo estado propio de \hat{H}_A .

$$P^Q(n|m) = |\langle \phi_n^B | \hat{U}_t | \phi_m^A \rangle|^2, \quad (2.54)$$

donde U_t es el operador de evolución temporal en términos del tiempo de *quench*. El operador de evolución describe cómo cambia el estado de un sistema cuántico con el tiempo, de la forma $|\Psi(t)\rangle_S = \hat{U}_t |\phi_m^A\rangle$. La evolución temporal del estado inicial se describe en la representación de Schrödinger, donde los estados del sistema son vectores de estado, debido a que son vectores en un espacio de Hilbert, y que evolucionan en el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle_S, \quad (2.55)$$

con $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(\lambda)$, y donde el subíndice S indica que estamos en la representación de Schrödinger, H_0 es el Hamiltoniano sin perturbar y H' es el Hamiltoniano perturbado. Se puede reescribir la Ec. 2.54 como

$$P^Q(n|m) = |\langle \phi_n^B | \hat{U}_t | \phi_m^A \rangle|^2 = |\langle \phi_n^B | \Psi(t) \rangle_S|^2. \quad (2.56)$$

Resolver un problema cuántico de un sistema que depende del tiempo es difícil debido a que para la mayoría de los sistemas explícitamente dependientes del tiempo, las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger no están disponibles. Además debido a la dependencia temporal los sistemas pueden tener interacciones que cambian de manera compleja con el tiempo, lo que hace difícil encontrar soluciones exactas.

La imagen de interacción, también conocida como representación de interacción o representación de Dirac, es una de las tres principales representaciones en la mecánica cuántica (las otras dos son la representación de Schrödinger y la representación de Heisenberg), y es especialmente útil para trabajar en sistemas que tiene dependencia temporal, esto por que en la imagen de interacción, se sepa la evolución temporal debida a la parte libre del Hamiltoniano (que es típicamente más fácil de resolver) de la evolución temporal debida a la parte de interacción (que es la perturbación dependiente del tiempo). Además en esta representación, se pueden utilizar series perturbativas para manejar la parte de interacción del Hamiltoniano [11].

Definimos ahora la función de onda dependiente del tiempo en la imagen de interacción (subíndice I) en términos del operador inverso de evolución U_0 y del estado en la representación de Schrodinger (subíndice S) [11],

$$|\Psi(t)\rangle_I = U_0^{-1} |\Psi(t)\rangle_S = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle_S. \quad (2.57)$$

Donde U_0^{-1} es el operador inverso de U_0 que en este caso corresponde a $e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}$ para \hat{H}_0 el Hamiltoniano no perturbado del sistema. Derivamos y multiplicamos por $i\hbar$ la ecuación 2.57,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_I = -\hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle_S + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S, \quad (2.58)$$

$$= -\hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle_S + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}'(\lambda)) |\Psi(t)\rangle_S, \quad (2.59)$$

$$= e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}'(t) |\Psi(t)\rangle_S, \quad (2.60)$$

pero de la ecuación 2.57 sabemos que:

$$|\Psi(t)\rangle_S = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle_I, \quad (2.61)$$

por tanto,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_I = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}'(\lambda) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi(t)\rangle_I = U_0^{-1} \hat{H}'(\lambda) U_0 |\Psi(t)\rangle_I. \quad (2.62)$$

En la imagen de interacción, el Hamiltoniano perturbado $\hat{H}'(\lambda)$ se relaciona con el Hamiltoniano total $\hat{H}(\lambda)$ a través de la transformación unitaria U_0 de la siguiente manera:

$$\hat{H}(\lambda) = U_0^{-1} \hat{H}'(\lambda) U_0,$$

Aquí, $\hat{H}(\lambda)$ es el Hamiltoniano total en la representación de Schrödinger, que depende de un parámetro λ . Puesto que $\hat{H}'(\lambda)$ es una perturbación pequeña sobre H_0 , entonces la energía $E(\lambda)$ asociada con el estado $|\Psi(t)\rangle_I$ en la imagen de interacción se puede aproximar como el valor esperado del operador $U_0^{-1} \hat{H}'(\lambda) U_0$, es decir,

$$E(\lambda) = \langle \Psi(t) | U_0^{-1} \hat{H}'(\lambda) U_0 | \Psi(t) \rangle,$$

y por tanto.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_I = E(\lambda) |\Psi(t)\rangle_I. \quad (2.63)$$

Por otra parte resulta útil introducir el operador de evolución en la imagen de interacción

$$|\Psi(t)\rangle_I = U(t) |\Psi(0)\rangle_I, \quad (2.64)$$

por lo que $|\Psi(t)\rangle_I$ en la imagen de interacción es una forma de expresar la evolución temporal de un estado $|\Psi(0)\rangle_I$ que en este caso es el mismo que en la imagen de Schrödinger $|\Psi(0)\rangle_I = |\phi_m^A\rangle$ y donde $U(t)$ es el operador de evolución temporal que es solución a la ecuación de Schrödinger. Por la ecuación 2.63 vemos esta representación también satisface la ecuación de Schrodinger, por lo que el operador $U(t)$ también,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = E(\lambda) U(t). \quad (2.65)$$

Como nos interesa saber quien es $U(t)$ necesitamos resolver 2.65, para esto tenemos que se puede escribir como una ecuación integral

$$U(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t E(\lambda) U(t') dt', \quad (2.66)$$

y la reconocemos como una ecuación autoconsistente por lo que sustituimos $U(t)$ en 2.66 obteniendo

$$U(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t E(\lambda) U(t') dt' + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 E(\lambda_{t_1}) U(t_1) E(\lambda_{t_2}) U(t_2). \quad (2.67)$$

Haciendo este procedimiento iteradas veces tendremos

$$U(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^k \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{k-1}} dt_k E(\lambda_{t_1}) E(\lambda_{t_2}) \dots E(\lambda_{t_k}), \quad (2.68)$$

y donde esta expresión esta ordenada temporalmente. Además notamos que la expresión [2.68](#) es la serie de la función exponencial [5](#), por lo que finalmente se obtiene,

$$U(t) = \exp \left(\frac{-i}{\hbar} \int_0^t E(\lambda) dt' \right) = \exp \left(\frac{-i\gamma}{\hbar} \right), \quad (2.69)$$

$$\gamma = \int_0^t E(\lambda) dt', \quad (2.70)$$

donde γ es la fase dinámica y determina el promedio de la evolución paramétrica para cada uno de los niveles energéticos de $E(\lambda)$. Puesto que ya se tiene la forma de calcular el operador de evolución $U(t)$, procedemos ahora a escribir al estado del sistema $|\Psi(t)\rangle$ como como una combinación lineal de los eigenestados $|\phi_m^A\rangle$ del Hamiltoniano no perturbado \hat{H}_0 , donde los coeficientes de expansión $c_k(t)$ que representan la función de onda en una base específica del espacio de Hilbert, evolucionan en el tiempo y están determinados por la dinámica del sistema,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) U(t) |\phi_m^A\rangle = \sum_m c_m(t) e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} |\phi_m^A\rangle, \quad (2.71)$$

multiplicando [2.71](#) por $\langle q|$,

$$\Psi(t, q) = \langle q|\Psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} \langle q|\phi_m^A\rangle, \quad (2.72)$$

sustituyendo [2.72](#) en la ecuación de Schrodinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_m c_m(t) e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} \langle q|\phi_m^A\rangle \right) = \sum_m (\hat{H}_0 + H'(\lambda)) c_m(t) e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} \langle q|\phi_m^A\rangle, \quad (2.73)$$

$$\sum_n \dot{c}_n (E_n - E_m) e^{\left(\frac{-i\gamma_n}{\hbar}\right)} \langle q|\phi_n^A\rangle = \sum_m c_m e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} H'(\lambda) \langle q|\phi_m^A\rangle, \quad (2.74)$$

multiplicando [2.74](#) por $\langle \phi_n^A|q\rangle e^{i\gamma_n}$,

$$\sum_n \dot{c}_n (E_n - E_m) e^{\left(\frac{-i\gamma_n}{\hbar}\right)} \langle \phi_n^A|q\rangle \langle q|\phi_n^A\rangle = \sum_m c_m e^{\left(\frac{-i\gamma_m}{\hbar}\right)} \langle \phi_n^A|H'(\lambda)|\phi_m^A\rangle, \quad (2.75)$$

$$\dot{c}_n = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_n^A|H'(\lambda)|\phi_m^A\rangle}{E_m - E_n} e^{-i(\gamma_m - \gamma_n)} c_m, \quad (2.76)$$

con la condición $c_n(0) = \delta_{mn}$. Por tanto resolver la ecuación diferencial [2.76](#) nos permite escribir la probabilidad de transición como,

$$P^Q(n|m) = |\langle \phi_n^B|U(\tau)|\phi_m^A\rangle|^2 = |\langle \phi_n^B|\Psi(\tau)\rangle|^2 = |c_n(\tau)|^2. \quad (2.77)$$

Y es esta última igualdad la que se utilizará para calcular la probabilidad de transición por su forma simple, ya que ahora está todo en términos de los eigenestados de la base del Hamiltoniano no interactuante,

$$P^Q(n|m) = |c_n(\tau)|^2. \quad (2.78)$$

⁵Sólo si el Hamiltoniano conmuta consigo mismo a tiempos distintos [\[11\]](#).

Capítulo 3

Oscilador armónico.

Puesto que nuestro análisis requiere determinar la distribución de probabilidad de la energía inicial, elegimos de manera conveniente las energías cuánticas asociadas al caso clásico para realizar el muestreo. Como el Hamiltoniano depende de la posición y el momento, $H(q, p)$, resulta conveniente trabajar en la base de Fock. La base de Fock $\{|n\rangle\}$ es un conjunto de estados ortogonales $|n\rangle$ en el espacio de Hilbert. Esta base describe los distintos estados de ocupación del sistema, es decir, los estados que contienen diferentes cantidades discretas de excitación o cuanta de energía asociadas a esa partícula. La elección de esta base facilita una conexión natural con el sistema clásico, ya que la base de Fock, aunque cuántica en esencia, permite representar los operadores de posición y momento en términos de \hat{a}^\dagger y \hat{a} , que tienen contrapartes clásicas bien definidas dadas por la relación

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{M\hbar}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \quad (3.1)$$

y obtenemos sus valores esperados tanto de la posición \hat{q} y momento \hat{p} como de sus cuadrados \hat{q}^2 , \hat{p}^2 respectivamente.

$$\langle n|\hat{q}|m\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} (\sqrt{m}\delta_{n,m-1} + \sqrt{m+1}\delta_{n,m+1}), \quad (3.2)$$

$$\langle n|\hat{q}^2|m\rangle = \frac{\hbar}{2M} \left(\sqrt{m(m+1)}\delta_{n,m-2} + (2m+1)\delta_{n,m} + \sqrt{(m+1)(m+2)}\delta_{n,m+2} \right), \quad (3.3)$$

¹Propiedades de ortogonalidad y completitud de la base de Fock:

Los estados de Fock son ortogonales y forman una base completa en el espacio de Hilbert:

$$\langle n|m\rangle = \delta_{mn},$$

donde δ_{mn} es la delta de Kronecker.

La completitud de la base se expresa como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \mathbf{I}$$

donde \mathbf{I} es el operador identidad en el espacio de Hilbert \mathbb{H} .

$$\langle n|\hat{p}|m\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar M}{2}} \left(\sqrt{m+1}\delta_{n,m+1} - \sqrt{m}\delta_{n,m-1} \right), \quad (3.4)$$

$$\langle n|\hat{p}^2|m\rangle = -\frac{\hbar M}{2} \left(\sqrt{m(m+1)}\delta_{n,m-2} - (2m+1)\delta_{n,m} + \sqrt{(n+1)(m+2)}\delta_{n,m+2} \right), \quad (3.5)$$

Esto permite que obtengamos una ecuación para la energía inicial

$$\langle \hat{H}_0 \rangle = E_m^A,$$

3.1 Solución del oscilador armónico estacionario.

En la sección 2 se trabajó con la forma general del sistema que se utilizará en esta tesis. El Hamiltoniano que estaremos trabajando en esta tesis es el oscilador armónico dependiente del tiempo, y para esto utilizaremos métodos numéricos para aproximar el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo.

$$H(t) = \frac{p^2}{2m} + \lambda q^2, \quad \lambda = \lambda_0 + vt, \quad (3.6)$$

Antes de comenzar el análisis, requerimos definir las constantes y parámetros que utilizaremos a lo largo de este trabajo. Para empezar las constantes serán: La constante de Planck reducida $\hbar = 1$, definirla así implica que trabajaremos en unidades naturales, haciendo que otras constantes fundamentales también se igualen a 1, como lo es la constante de Boltzmann $k_B = 1$. Además esto también nos permite tener las unidades de las variables involucradas (como posición, momento, energía y temperatura) ajustadas automáticamente para mantener la consistencia dimensional. La masa $m = 1/2 [kg]$ y el valor inicial del parámetro de control $\lambda_0 = 1 [J/m^2]$, donde J es *Jules*. Para el caso de los parámetros utilizados tendremos: el tiempo inicial del proceso $t = 0.0 [s]$, la temperatura $T = 3 [J]$, la energía inicial E_0 , un tiempo corto de observación del *quench* $\tau = 0.1 [s]$ y la velocidad del proceso $v = 10 [J/m^2s]$. Sin embargo, en este caso la velocidad y el tiempo del *quench* básicamente son el mismo parámetro puesto que estamos considerando una evolución temporal lineal del parámetro. Al inicio del proceso $t = 0.0$ el sistema se encuentra en un estado de equilibrio térmico H_A debido al contacto con el baño térmico a temperatura T . Esto nos dice que las condiciones iniciales del sistema están dadas por la distribución de equilibrio Ec 2.37. Por lo que una vez que el sistema ha sido perturbado y el Hamiltoniano ha cambiado la evolución temporal del sistema está gobernada por el nuevo Hamiltoniano H_B con un parámetro λ modificado, y cómo ya pasó el tiempo del *quench*, el problema no es explícitamente dependiente del tiempo, lo que nos permite hacer que esta evolución quede determinada por las ecuaciones de Hamilton dadas por:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{M}, \quad (3.7)$$

$$\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial q} = -2\lambda q, \quad (3.8)$$

las cuales nos darán la evolución temporal del sistema en términos de su energía y de las variables de posición y momento.

3.2 Cálculo de la distribución condicional clásica.

Con la obtención de las energías, es posible obtener todos los elementos que componen la Ec. 2.41, comenzado con la probabilidad inicial $P_A(m)$ 2.37 la cual se muestra gráficamente en la figura 3.1.

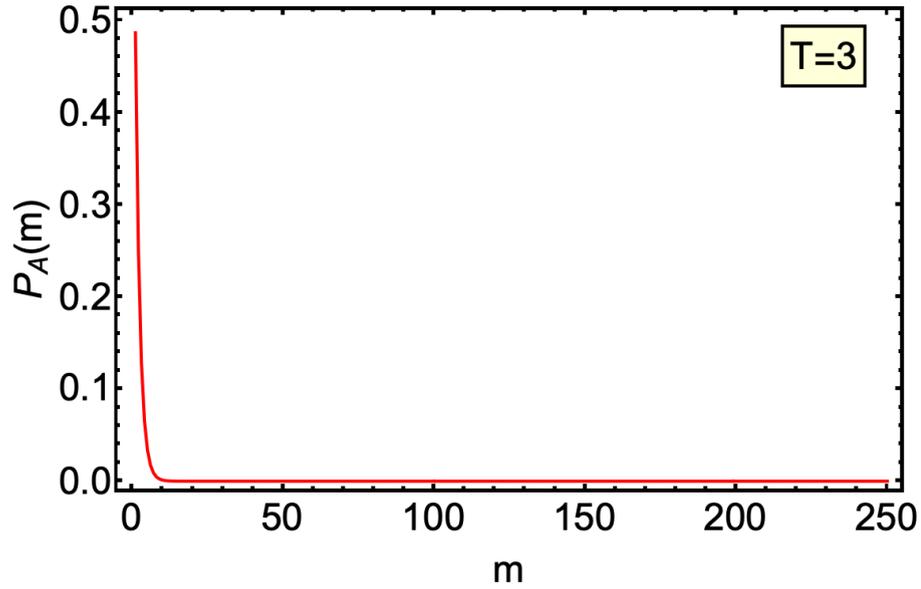


Figura 3.1: Probabilidad térmica inicial en función del número cuántico m para el oscilador armónico, donde se seleccionó como ejemplo la temperatura $T = 3J$.

En la cual hemos elegido el valor de la temperatura como la energía del estado base, es decir para $m = 1$, $E_1 = 3$, esto tiene varios propósitos. El primero para *quenches* que inician con baja energía y luego ver cómo se distribuye la energía en el espectro. Y el segundo propósito está relacionado con la convergencia de la base de Fock, ya que esta base no está acotada, entonces se requiere un truncamiento, lo cual implica recortar el espacio de Hilbert. El truncamiento es más fácil de gestionar si la población inicial es de baja energía. Véase apéndice A.

El siguiente paso para calcular la distribución de trabajo clásica $P(W)$ consiste en obtener la probabilidad de transición clásica Ec. 2.40

$$P^C(n|m) \approx \frac{1}{g_B(E_n^B)} \bar{P}^C(E_n^B|E_m^A) = \frac{\int \delta(E_0 - H_A(E_0)) \delta(E_\tau - H_B(z_\tau(z_0))) dz_0}{g_B(E_n^B) \int \delta(E_0 - H_A(E_0)) dz_0}, \quad (3.9)$$

$$P^C(n|m) = \frac{\int \delta(E_0 - H_A(E_0)) \delta(E_\tau - H_B(z_\tau(z_0))) dz_0}{g_B(E_n^B) \int \delta(E_0 - H_A(E_0)) dz_0}, \quad (3.10)$$

en la cual se ha sustituido la Ec. 2.27 en la Ec. 2.40. Resolver las integrales en la Ec. 3.10 se vuelve tarea complicada porque tanto en el numerador como en el denominador aparece el término $\delta(E_0 - H(z_0))$ el cual en principio se puede obtener fácilmente ya que podemos obtener una expresión para el Hamiltoniano evaluado en z_0 , y conocemos la energía inicial E_0 . Es el término $\delta(E_\tau - H(z_\tau(z_0)))$ el que presenta dificultades, la energía final E_τ puede ser obtenida numéricamente al evaluar $\langle H_\tau \rangle$, pero Hamiltoniano $H_\tau(z_\tau(z_0))$ no puede ser evaluado ya que no hay soluciones analíticas de las ecuaciones de hamilton que nos brinden expresiones para $z_\tau(z_0)$ debido a la presencia del factor dependiente del tiempo incluido en el parámetro λ que aunque lineal en t , agrega complejidad a la dinámica del sistema. Por lo que una forma de sortear este el problema radica en mirar la dinámica desde la perspectiva de las trayectorias en el espacio fase.

Dado que la energía del sistema se conserva suponemos que el sistema forma curvas cerradas [47] las cuales de forma general serán elipses, sin embargo para nuestro caso particular en el que tomamos la masa $M = 1/2$ y un frecuencia inicial unitaria. esta elipse es de excentricidad 0, es decir un círculo, en el espacio bidimensional.

Algo importante de mencionar es que, como se vio en la sección 2.3 las trayectorias en el espacio fase son funciones continuas en el tiempo, conformadas por los momentos discretos en los que se registran los estados del sistema. Estos momentos no implican que las trayectorias sean discontinuas, sino que reflejan los instantes específicos en los que la evolución temporal del estado inicial alcanza nuevos valores de energía y que para fines prácticos llamaremos puntos a lo largo del trabajo.

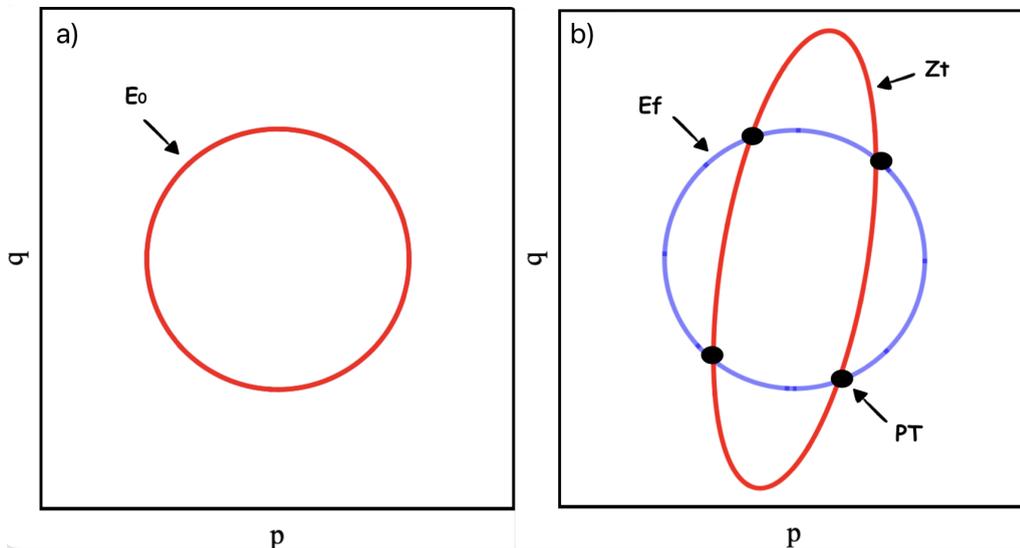


Figura 3.2: a) Conjunto de condiciones iniciales $\{z_0\}$ que conforman la capa de energía E_0 . b) Evolución dinámica de las condiciones iniciales después del *quench* $\{z_t\}$ en las cuales algunos puntos de ella se intersectan con la capa de energía final E_f , esta intersección de los puntos con E_f llamaremos *PT*.

Vamos considerar que para el análisis de las probabilidades de transición el número de niveles de energía será de $nm = 250$ el cual será nuestro truncamiento y tomado como punto de comparación con el artículo de Jarzynski [12], y además que la energía inicial

es la del estado base $E_{150}^A = E_0 = 301.0$ del sistema cuántico correspondiente para los valores de los parámetros elegidos ($M = 1/2$, $v=10$, $\hbar = 1$, $\lambda_0 = 1$), en la escala adimensional de energía. Esto nos permite tener un conjunto de coordenadas $\{z_0\}$, que conforman a la capa de energía E_0 , lo cual se ve representado en la Fig. 3.2 (a), y en la que se han simulado un total de puntos $N_p = 2000$ en ella. El conjunto de $\{z_0\}$ son a su vez las condiciones iniciales elegidas para resolver las ecuaciones 3.7 y las que por medio de la resolución de las ecuaciones de Hamilton evolucionan formando trayectorias suaves que no se cruzan entre si, según el teorema de Liouville [49]. Algunas de estas trayectorias z_t evolucionan hacia esa capa de energía E_f , provocando que algunos puntos PT de la trayectoria pasen por la superficie de energía en algún instante de tiempo 3.2. Por lo que contabilizar el número de puntos que caen N_c en E_f dividido entre el total de puntos muestra N_p nos daría la probabilidad de transición $P(n|m)$ clásica. Por lo que éste método es la forma alternativa de calcular las integrales presentadas en la Ec. 3.9. Para obtener $P(n|m)$ fijamos un tiempo el cual será el tiempo de *quench* o de observación en τ en donde estamos interesados en conocer la probabilidad de transición, es en este tiempo donde observamos las soluciones obtenidas de las ecuaciones 3.1 de la forma siguiente,

$$p_k^2(\tau)/2M + \lambda_\tau q_k^2(\tau) = \{E(\tau)\}_k, \quad (3.11)$$

Aquí el subíndice k indica que la evaluación al tiempo τ se da para todo el conjunto de soluciones. Como también se requiere construir los intervalos de energía para construir el histograma Sec ?? el cual de manera equivalente da la probabilidad condicional de transiciones entre energías elegimos el máximo valor de $\{E(\tau)\}_k$ y un δE_+ elegido a conveniencia y a la suma de ambos lo denominaremos como $E_+ = \text{Max}[\{E(\tau)\}_k] + \delta E_+$. A continuación elegimos a la energía mínima E_- , para ella elegimos el valor de la energía inicial que se encuentra dentro del conjunto E_m^A y un pequeño δE_- elegido también a conveniencia $E_- = E_0 + \delta E_-$, además necesitamos definir la diferencia de energía entre cada intervalo dE así como el número de intervalos de energía nE basados en las energías E_- y E_+ . Con las energías mínima y máxima definidas, imponemos una condición, en donde se verifica que si algunos de los los puntos k de $\{E(\tau)\}_k$ está dentro del intervalo $[E_-, E_+]$, entonces este punto se guardan, y esto se repite para cada uno de los k . A esta colección de puntos que se k que cumplen la condición los llamamos N_c , y por tanto a estos los dividimos entre el total del número de puntos N_p , dándonos la probabilidad de transición que se observa en la Fig. 3.3.

$$P(n|m) = \frac{N_c}{N_p} = \frac{\text{Número de puntos en } E_f}{\text{Número total de puntos muestra}}. \quad (3.12)$$

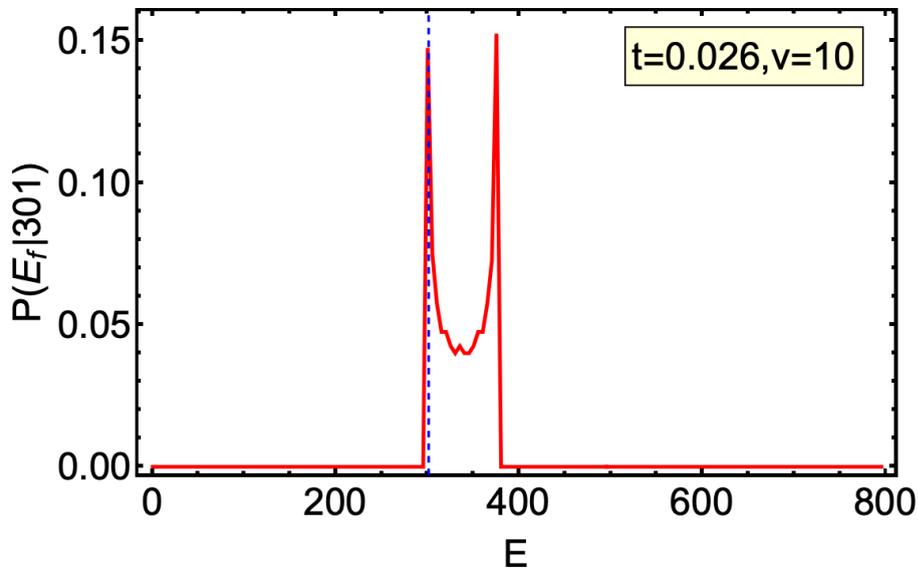


Figura 3.3: Probabilidad de transición clásica para el oscilador armónico a diferentes tiempos para la energía inicial $E_0 = 150$, y que esta representada en la línea punteada azul.

La probabilidad de transición clásica se muestra en nos muestra una asimetría en los picos de probabilidad en la cual el primer pico correspondiente a la energía inicial E_0 es el más probable y a continuación esa probabilidad disminuye y vuelve a crecer alrededor. La elección correcta tanto del intervalo de energía $[E_-, E_+]$ así como de la diferencia entre energías dE se vería reflejada en la probabilidad de transición, y es que si no se eligen adecuadamente estos valores, la probabilidad de transición puede sufrir un desplazamiento hacia la izquierda haciendo que está no inicie exactamente en la condición inicial, lo que indicaría que el primer pico de la probabilidad de transición se encuentra antes de la energía inicial Fig. 3.4. Además la mala elección estos parámetros, puede ensanchar la distribución a regiones de energía que no están disponibles.

3.2.1. Discusión

Necesitamos explorar la probabilidad de transición energética cómo función de la energía dado que esté objeto se requiere para el cálculo de la distribución de trabajo $P(W)$, por ende realizaremos el muestreo sobre otras energías iniciales y adicionalmente modificaremos alguno de los parámetros como la velocidad del *quench*. Para esto vamos a probar dos energías iniciales arbitrarias, una de energía baja $E_0 = 101$ y otro de energía alta $E_0 = 361$, correspondientes a los niveles de energía $m = 50$ y $m = 180$ respectivamente. Utilizando ambas energías vemos en las figuras en 3.4 las probabilidades correspondientes.

En la probabilidad de transición clásica buscamos la forma de U o también conocida como bimodal. Esto se debe a dos razones. La primera es la naturaleza simétrica y parabólica del potencial del sistema. La distribución de la probabilidad depende de cómo la energía se intercambia entre energía cinética y potencial a lo largo de la oscilación. Esta oscilación se produce porque la fuerza restauradora (derivada del potencial) actúa sobre la partícula. En

cada ciclo de oscilación, la energía cinética y la energía potencial se intercambian continuamente. A medida que la partícula se mueve hacia regiones de mayor energía potencial (los extremos de la oscilación), su velocidad disminuye, lo que aumenta la probabilidad de encontrarla en esas regiones.

La segunda causa se debe a que los estados más probables corresponden a la energía inicial y final. Al inicio del proceso, el sistema se encuentra en un estado de equilibrio térmico con una energía bien definida E_A , lo que significa que la probabilidad de encontrar el sistema en este estado inicial de energía es alta. Cuando el sistema sufre un *quench*, el Hamiltoniano cambia y la energía del sistema pasa a estar descrita por un nuevo Hamiltoniano H_B con una energía diferente E_B . Por lo que si observamos la probabilidad de transición vemos que la probabilidad es alta cerca de E_A luego disminuye y vuelve a aumentar cerca de E_B , creando una forma de U en la gráfica de probabilidad versus energía. Para la condición de baja energía encontrar la forma bimodal de la distribución se logra evaluando en tiempos no tan cortos ($\tau > 0.01$) esto porque a tiempos menores de ($\tau < 0.01$), el sistema aún no tiene tiempo suficiente para explorar completamente el espacio de estados y las transiciones tienden a ser entre estados cercanos en energía, formando una distribución modal (un sólo pico o modo). Mientras que para la condición de energía alta es más fácil encontrar esta forma bimodal a tiempos cortos, esto se debe a que una mayor energía inicial proporciona más energía para distribuirse rápidamente entre los estados disponibles, permitiendo que el sistema realice transiciones entre niveles de energía con mayor rapidez.

Si ahora aumentamos velocidad del proceso a $v = 50$ las probabilidades de transición se ven como en las figuras 3.4, en donde se han utilizado las mismas condiciones iniciales mencionados anteriormente y los mismos tiempos que se ven en 3.4. Esto nos permite ver que el aumento en la velocidad lleva al sistema a distribuirse por las capas de energía más altas, aumentando la distancia entre los modos de la distribución.

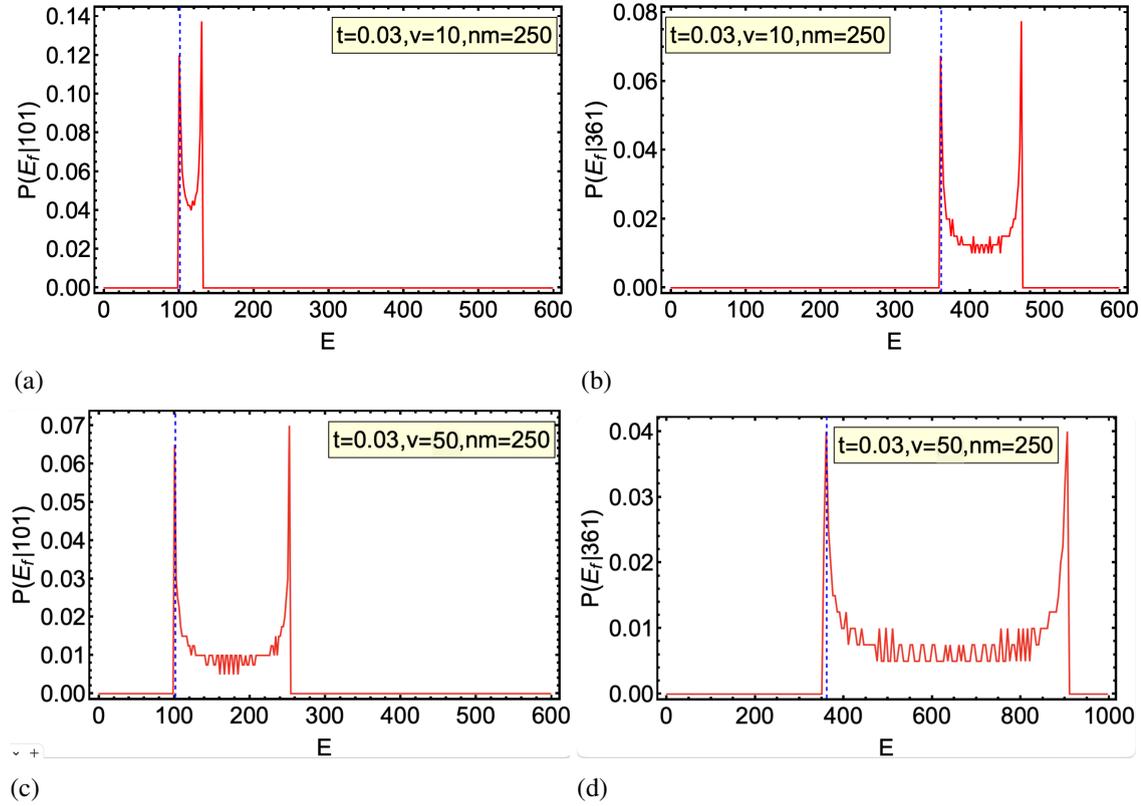


Figura 3.4: Probabilidades de transición clásicas para distintas energías iniciales $E_0 = 101$ y $E_0 = 361$ (correspondientes a las energías de los niveles $m = 50$ y $m = 180$ respectivamente) y velocidades del quech. En las Figs. a) y b) observamos $P(n|m)$ para $v = 10$. Mientras que en las Fig. c) y d), $P(n|m)$ está dado para $v = 50$. La energía inicial está representadas por líneas punteadas azules.

3.3 Cálculo de la distribución condicional cuántica.

Dado que las energías utilizadas en el cálculo de la probabilidad inicial clásica son las mismas que las energías cuánticas, no es necesario recalcular la probabilidad inicial cuántica. Es por esto que nos moveremos directamente a calcular la probabilidad de transición cuántica del oscilador armónico, para esto requerimos volver a la Eq. 2.76

$$\dot{c}_n = - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_n | H'(t) | \phi_k \rangle}{E_k - E_n} c_k e^{-i(\gamma_k - \gamma_n)}, \quad (3.13)$$

En ella identificamos $|\phi_n\rangle$ como los eigenestados del hamiltononiano estacionario $|n\rangle$. Las eigenenergías E_n y E_k obtenidas, por lo que para resolverla la Eq. 3.13 necesitamos identificar que la parte interactuante del Hamiltoniano $H'(t)$ es

$$H' = vq^2. \quad (3.14)$$

Toda la información sobre la probabilidad de transición se encuentra en la perturbación. Esto hace que la Eq. 3.13 se convierta en

$$\dot{c}_n = -v \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|q^2|m\rangle}{E_m - E_n} e^{-i(\gamma_m - \gamma_n)} c_m, \quad (3.15)$$

Para resolver la Eq. 3.15 necesitamos conocer la fase acumulada

$$\gamma_n(t) = \int_0^t E_n(t') dt'. \quad (3.16)$$

Esta integral será la encargada de darnos la evolución paramétrica de un sólo nivel. Y aunque en principio parece una integral sin demasiada complicación, presenta un problema técnico pues el límite superior depende del tiempo. Resulta conveniente realizar una aproximación, y el primer paso es cambiar la integral por una suma de Riemman en el intervalo $[t_i, t_f, \Delta t]$ con pasos Δt , para calcular $\gamma_n(t)$, Sec. ?? . Dada la dependencia lineal en t de la Ec. 3.16 procedemos a realizar un ajuste lineal sobre los logaritmos del tiempo y de la suma de Riemman por lo que el modelo lineal ajustado es de la forma

$$\ln(\gamma_n(t)) = \ln(A_n) + B_n t. \quad (3.17)$$

Donde A_n y B_n son los coeficientes asociados a la ordenada al origen y a la pendiente respectivamente, esto permite que al tomar la exponencial en ambos lados de 3.17, obtenemos finalmente

$$\gamma_n(t) = A_n e^{B_n t}. \quad (3.18)$$

La cual esta representada en la Fig. 3.5. En ella podemos ver como al tiempo $t = 0.0$ todos los niveles de energía corresponden al del estado estacionario. Para el caso específico de estudio el valor máximo de fase acumulada se da en $n = 1$ al tiempo $t = 0.1$ y toma el valor de $\gamma_1(0.1) = 68.78$ y por debajo de este valor evolucionan los demás niveles energéticos, esto se ve ya que al avanzar el tiempo los niveles de energía se van separando de dos en dos, es decir los niveles 1, y 2 están próximos entre sí, después se separan de los siguientes niveles 3 y 4 los cuales también se encuentran muy cerca uno del otro, y así sucesivamente. Este tipo de comportamiento es producto del hecho de que $\langle n|q^2|m\rangle = 0$ cuando las paridades de n y m son diferentes, por lo que solo se producen transiciones entre estados de la misma paridad [12]. Una vez obtenida $\gamma_n(t)$ es posible resolver la ecuación diferencial, esto observando que es de la forma

$$\dot{c}_n = M c_m, \quad M = -v \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|q^2|m\rangle}{E_m - E_n} e^{-i(\gamma_m - \gamma_n)}, \quad (3.19)$$

con la condición inicial $c_0 = 150$, la cual es la energía inicial correspondiente al nivel $m = 150$ y que es la misma energía inicial tomada para el caso clásico. Haciendo esto es posible observar los coeficientes $c_n(t)$ en la Fig. 3.6, en el cual se muestra las probabilidad asociadas a encontrar al sistema en el estado estacionario en algún instante de tiempo después del *quench*, esto se da porque la distribución es bimodal, y aparece tanto un límite máximo como un mínimo de energía, entre los que la dinámica distribuye sus oscilaciones.

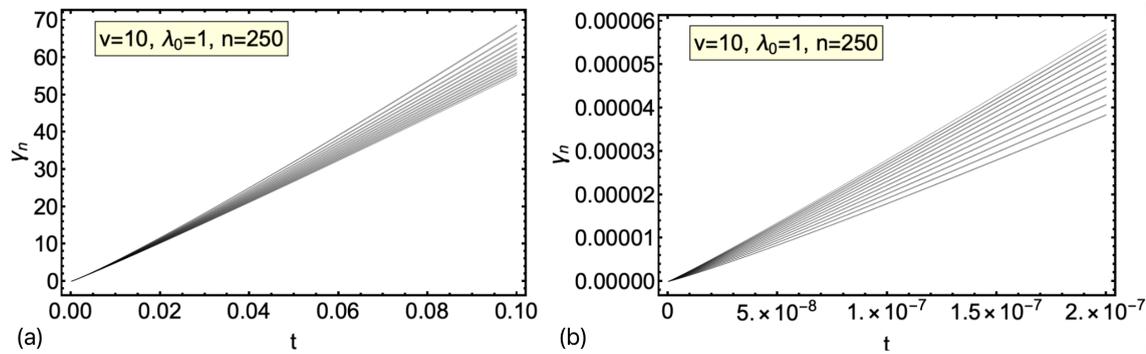


Figura 3.5: Fase acumulada $\gamma_n(t)$. La Fig. a) muestra esta evolución a lo largo de todo el tiempo del proceso, sin embargo a simple vista se observan que los niveles se tocan entre sí, causando degeneración y agregando por tanto más complicación al cálculo, sin embargo si se hace un acercamiento al tiempo Fig. b) se observa que no se tocan entre sí los niveles excepto en el tiempo $t=0.0$

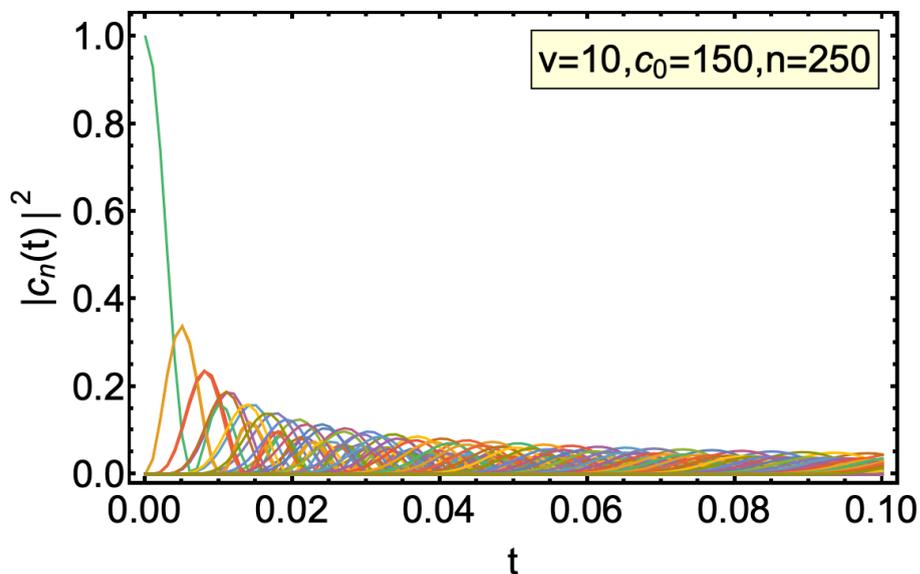


Figura 3.6: Evolución temporal de los coeficientes $|c_n(t)|^2$. La solución en verde y que comienza en un valor $|c_n(t)|^2 = 1$ es el coeficiente de expansión para la energía inicial $c_0 = 150$. Mientras que los demás coeficientes de expansión representados en diferentes colores, constituyen la de probabilidad de que el sistema transicione a otros estados diferentes del inicial.

En este caso se observa en la Fig. 3.6 que hay oscilaciones, en donde a probabilidad de ocupación del estado estacionario aumenta o disminuye periodicamente pero siempre decrece en el tiempo. Además si se analiza cada uno de los c_n coeficientes se encuentra que es a partir de $n = 72$ que la probabilidad comienza a ser diferente de 0. Es a partir de $n = 72$ que $P(n|m) = 0$ cuando $n - m$ es impar, indicando que solo se producen transiciones entre estados de la misma paridad bajo la Eq. 3.19 [12].

Finalmente es posible obtener la probabilidad de transición entre energías 3.7. Para esto fijamos algún tiempo dentro del intervalo de evaluación y evaluamos $c_n(\tau)$ observando

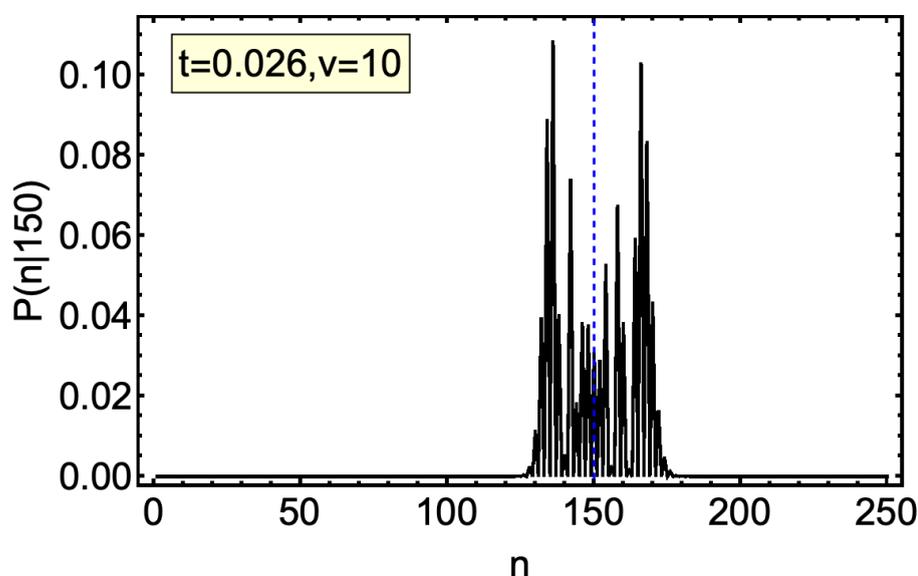


Figura 3.7: Probabilidad de transición cuántica para el oscilador armónico, en función de los niveles de energía, donde la línea vertical azul representa la condición inicial.

la probabilidad de transición del sistema en función de los niveles de energía, en el cual se muestran patrones de interferencia resultantes de la evolución cuántica unitaria, en los que sobresalen además dos regiones en las que existe una mayor probabilidad de transicionar, en primero lugar el primer pico corresponde a que el sistema se mantenga en la misma energía y el segundo a que transicione a energías más altas, por lo que cada región podría estar asociado con una región específica entre los estados inicial y final donde la perturbación es especialmente efectiva.

3.3.1. Discusión.

Ahora estudiaremos la dependencia de la probabilidad cuántica condicional en la velocidad y las diferentes energías iniciales, tal como lo hicimos con el caso clásico, comenzando con el cambio que tiene la evolución de $\gamma_n(t)$ al incrementar la velocidad con la que se modifica el sistema a $v = 50$. Este cambio se puede apreciar en la Fig. 3.8, en el cual vemos que hay un crecimiento importante para los valores máximos de 3.8 comparada con $\gamma_n(t)$ para $v = 10$ 3.8, y por lo tanto, un valor más alto de $\gamma_n(t)$ en un mismo tiempo dado indica que el sistema ha acumulado más energía en total hasta al tiempo $t = 0.10$. Dado que ya se tienen las $\gamma_n(t)$ para las velocidades que hemos elegido de ejemplo podemos evaluar las dos energías iniciales elegidas $c_0 = 50$ y $c_0 = 180$ en el cálculo de $\dot{c}_n(t)$ 3.9, mostrando que para las condiciones iniciales de baja energía, a tiempos cortos hay muy pocos estados de energía con los cuales se puedan producir transiciones, esto es especialmente notable para la velocidad $v = 10$ y no tanto para $v = 50$, que aunque también presenta este comportamiento no es tan visible. Es posible asumir viendo el comportamiento de $c_n(t)$ que por lo menos utilizando $v = 10$ a tiempos cortos la probabilidad de encontrar transiciones de energía es baja. Por otra parte, para las condiciones de alta energía a tiempos largos notamos que comienzan a existir fluctuaciones visiblemente ma-

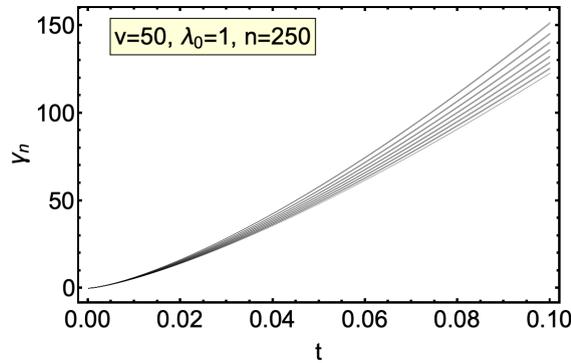


Figura 3.8: Fase acumulada de los primeros 15 niveles energéticos para una velocidad de $v = 50$.

yores a velocidad alta, ya que al elegir condiciones de energía altas estas se distribuyen en el tiempo ocupando todos los estados disponibles de energía, incluso ocupando energías que no están disponibles. La forma característica de la probabilidad de transición cuántica mostrada en la Fig. 3.7 pero para la condición de baja energía tanto para $v = 10$ y $v = 50$ se encuentra a tiempos no muy cortos como esperábamos al ver el comportamiento de $c_n(t)$, debido a que al sistema le toma más tiempo explorar el espacio de estados y por tanto las transiciones solo se llevan a cabo entre estados muy cercanos lo que ocasiona una disminución de la distribución bimodal. Mientras que para la condición de energía alta existen transiciones de energía no sólo para los estados vecinos sino para estados lejanos entre sí, aunque esto se ve afectado por el problema del truncamiento el cual se discute en el Apéndice A. Además la forma característica de la probabilidad de transición cuántica no se mantiene a lo largo de todos los tiempos dentro del intervalo elegido $[0.0, 0.1]$ como sí lo hace el caso clásico, esto porque el sistema comienza a ocupar todos los niveles superiores de energía haciendo que se pierdan las dos regiones claras de probabilidad

3.4 Distribución de trabajo y Relación de Jarzynski.

Una vez calculadas la probabilidad inicial $P(m)$ y la probabilidad de transición $P(n|m)$ para los casos clásicos y cuánticos podemos obtener la distribución de trabajo $P(W)$. Sin embargo para calcularlo nos enfrentamos de nuevo a problemas relacionados con la limitación de recursos computacionales, por lo que nos vimos obligados a reducir en número de truncamiento o niveles energéticos pasando de $nm = 250$ a $nm = 100$, esto porque la cantidad de trabajo realizado en un proceso se consideran todos los posibles estados iniciales m ya que depende de la diferencia de energía entre los estados inicial y final del sistema. Al considerar todas las energías iniciales posibles a partir de las que se hace el *quench*, se tiene en cuenta la contribución a la distribución total de trabajo. Una vez aclarado esto procedemos a calcular $P(W)$. Para esto nos enfocamos en la condición que garantiza que estamos en los intervalos adecuados de energía $\delta(W - (E_n^B - E_m^A))$, aunque la

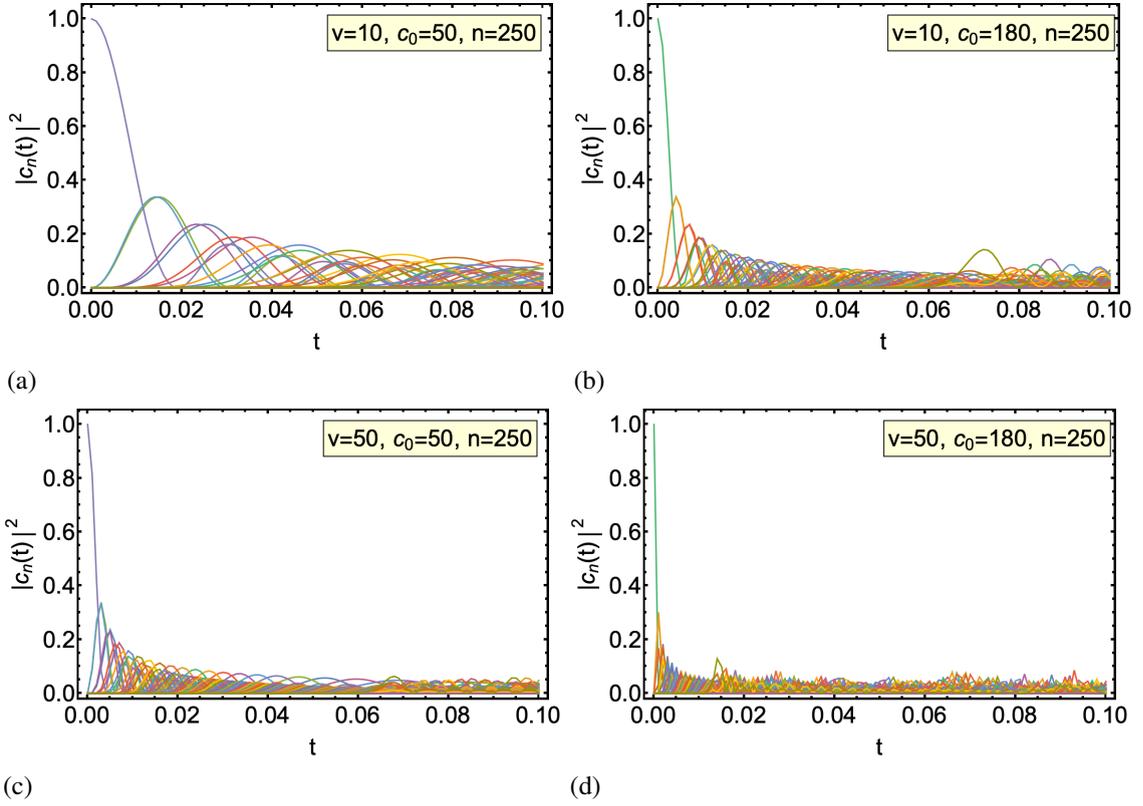


Figura 3.9: Evolución temporal de los coeficientes $|c_n(t)|^2$, para las energías iniciales $c_0 = 50$ y $c_0 = 180$. Primera fila correspondiente a $v = 10$, y segunda fila para $v=50$.

escribiremos de la forma $\delta(W - (E_n(\tau) - E_m(0)))$ para facilitar la comprensión. Para este caso primero calculamos la diferencia de energías y la llamamos $\Delta E_\tau = E_n(\tau) - E_m(0)$ donde hemos elegido que los tiempos de observación sean $\tau = 0.0, 0.01, 0.02, \dots, 0.1$. Una vez obtenido ΔE_τ procedemos a hacer una aproximación de la delta de dirac la cual tiene la forma

$$\delta(W - \Delta E_\tau) = \frac{f_\tau(W, \Delta E_\tau)}{\sum_{E_-}^{E_+} f_\tau(W, \Delta E_\tau) dW}, \quad (3.20)$$

Donde

$$f_\tau(W, \Delta E_\tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\xi}{\xi^2 + (W - \Delta E_\tau)^2} \right), \quad (3.21)$$

para ξ tendiendo a 0 en nuestro caso $\xi = 0.1$, $dW = 0.1$ la partición del intervalo de trabajo, $E_- = -400$ y $E_+ = 400$ los valores máximos y mínimos de energía que seleccionamos de acuerdo a los valores máximos y mínimos de ΔE_τ . Además la elección de dW no es trivial, ya que al nosotros tener una distribución tipo delta de dirac con un ancho ξ la elección de dW debe ser elegida de tal suerte que la función delta funcione bien y esté normalizada. Esto influye directamente en la distribución de trabajo como se verá más adelante. La normalización hecha en [3.20](#) resulta indispensable debido al factor ΔE_τ .

Una vez obtenido $\delta(W - (E_n(\tau) - E_m(0)))$ para cada tiempo de *quench* τ deberemos distinguir la probabilidad de transición clásica y cuántica, que aunque en esencia se calculan

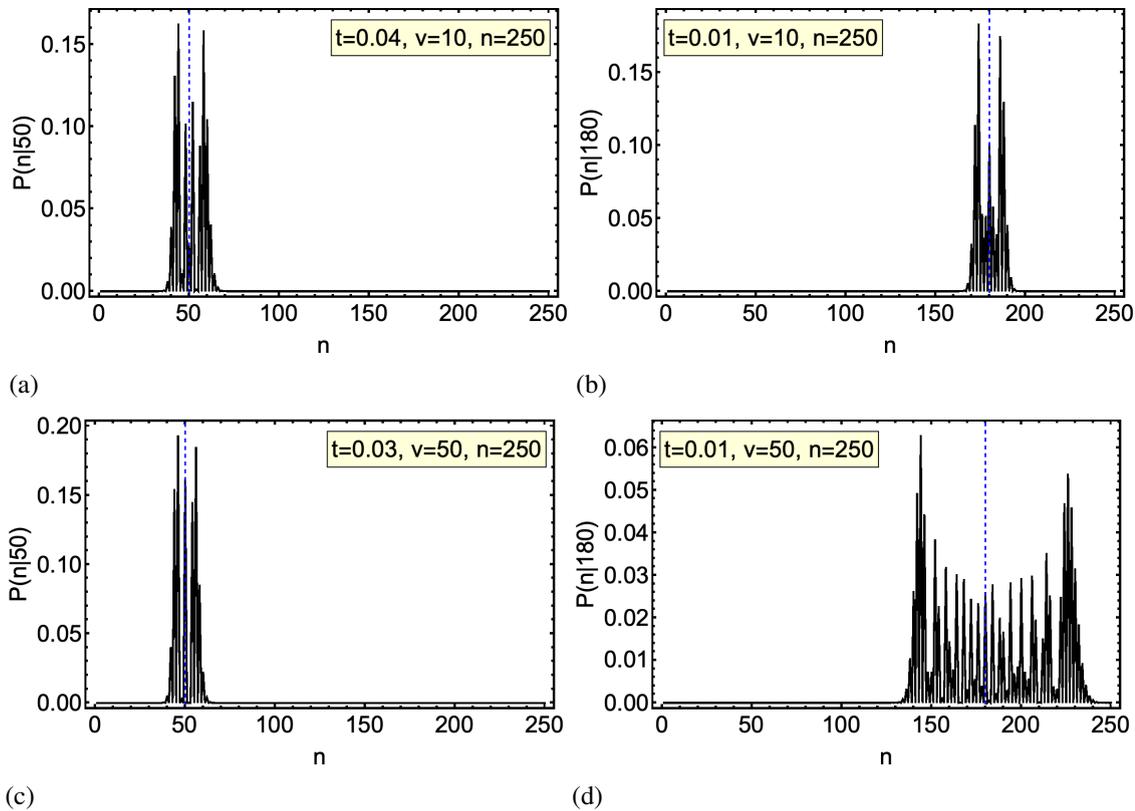


Figura 3.10: Probabilidades de transición cuántica para las condiciones iniciales $c_0 = 50$ y $c_0 = 180$. En las figuras a) y b) $P(n|m)$ está calculada para $v = 10$. En las figuras c) y d) se tiene $P(n|m)$ para $v = 50$, donde las energías iniciales están representadas por líneas verticales azules.

de la misma forma en que se mostró en la sección anterior, hay algunas consideraciones adicionales para obtenerla que se verán a continuación.

3.4.1. Clásica.

Como vimos en la sección anterior en el caso clásico la probabilidad de transición se puede obtener con valores arbitrarios de energía ya que siempre se podrá encontrar a casi cualquier tiempo que dure el proceso y dE no tiene un papel tan relevante en el cálculo de $P^C(n|m)$ sin embargo si se quiere hacer una correspondencia con el caso cuántico todos estos detalles toman importancia pues se debe delimitar cual es el valor mínimo de energía que para este caso será $E_- = 1$, así como máximo E_+ el cual es diferente para tiempo de *quench* y que elegimos como $E_+ = \text{Max}\{\{E(\tau)\}_k\} + \delta E$, donde δE se elige a conveniencia considerando que se cumpla $(E_+ - E_-)/dE = nm$ donde dE también es una constante que se elige a conveniencia, esto porque de esta forma hacemos que la energía clásica este repartida en nm intervalos con el fin de crear la correspondencia clásico-cuántica para la probabilidad de transición. y que para el oscilador armónico esta repartición es equitativa.

Teniendo ya la probabilidad inicial $P^C(m)$, la probabilidad de transición para cada *quench*

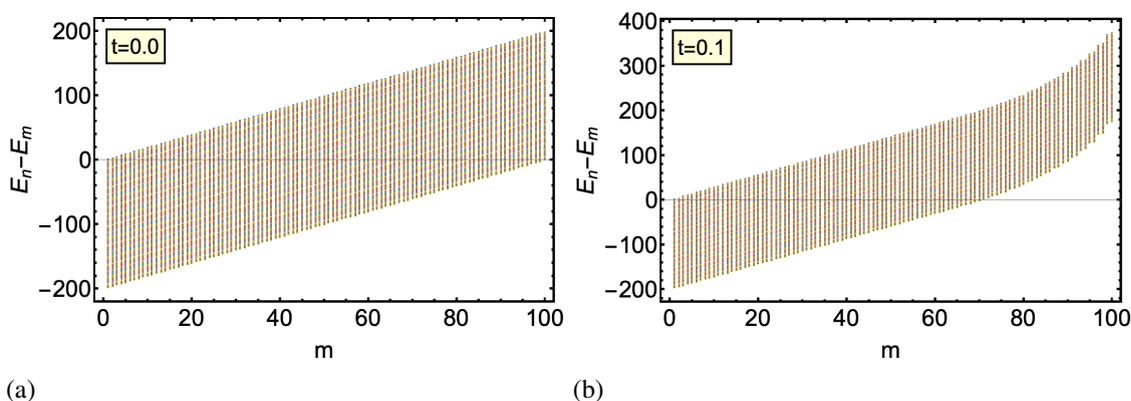


Figura 3.11: Diferencias de energía $E_n - E_m$, para dos diferentes tiempos.

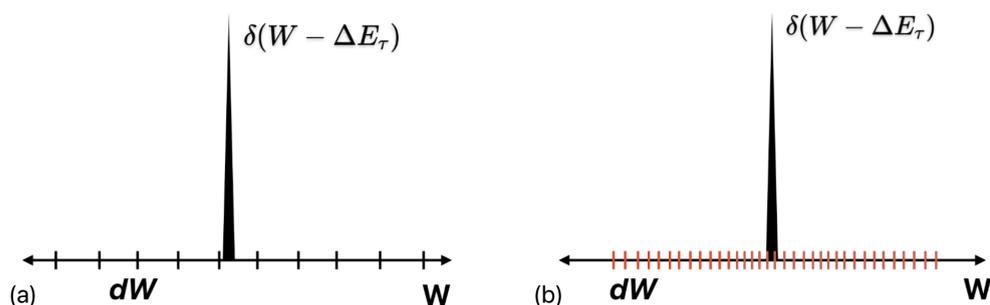


Figura 3.12: Ejemplo gráfico de la elección correcta de dW , donde en la primera gráfica se muestra que al elegir un dW grande se pierden los detalles de la distribución, mientras que en la segunda gráfica se muestra una mejor elección de dW que permite ver con mayor claridad la distribución.

$P^C(n|m)$ y las $\delta(W - \Delta E_\tau)$, procedemos a calcular

$$P^C(W) \approx \sum_{n,m} P^C(n|m) P^C(m) \delta(W - \Delta E_\tau), \quad (3.22)$$

la cual se muestra en la Fig. 3.13, y en la se han elegido $P(W)$ al tiempo inicial y el tiempo final sólo para ejemplificar, y en el que además de el intervalo completo se ha elegido un intervalo de trabajo pequeño $[-40, 40]$ para visualizar con mayor detalle la forma de la distribución. Es fácil identificar que es en los valores pequeños de W donde se concentra la mayor parte de la distribución, esto porque a pesar de estar fuera de equilibrio el sistema se encuentra cerca de un estado de equilibrio debido a que las perturbaciones externas no son lo suficientemente grandes como para causar cambios significativos en la distribución de la energía. Y aunque la distribución de trabajo contiene términos muy pequeños de $P(W)$ para valores grandes de trabajo tanto positivo como negativo estos no se ven gráficamente bajo la escala mostrada. Estos valores en los extremos de W en la distribución $P(W)$ están relacionadas con la irreversibilidad y las fluctuaciones porque representan los eventos menos probables pero con cambios grandes de energía. Estos eventos extremos indican grandes fluctuaciones, y su presencia y asimetría son características de procesos irreversibles. La distribución $P(W)$ es por tanto una distribución asimétrica que tiende hacia valores positivos de trabajo "es decir" la distribución tiene

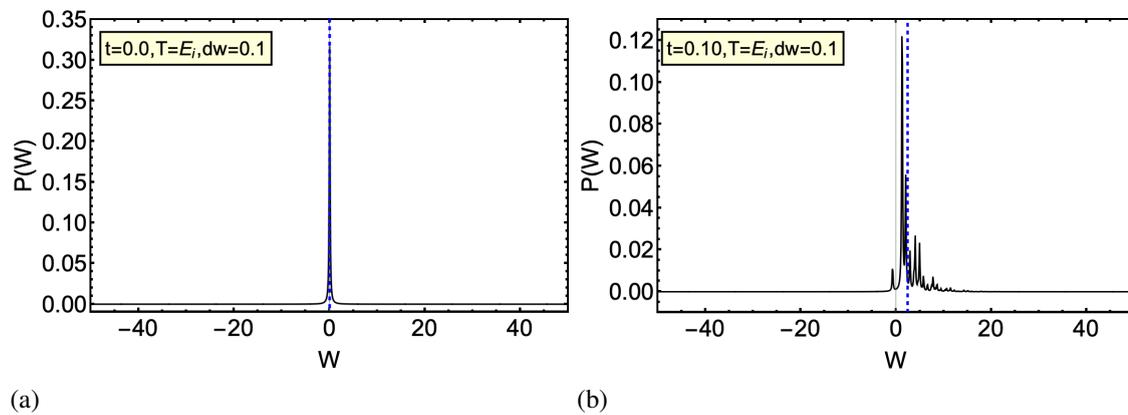


Figura 3.13: Distribución de trabajo clásico $P(W)$ para tiempos de *quench* $t = 0.0$ fig. a) y $t = 0.1$ Fig. b) para el intervalo de trabajo $[-40, 40]$.

colas largas tanto del lado izquierdo como en el lado derecho de W , aunque $P(W)$ es predominantemente positiva, porque el sistema realiza trabajo sobre el entorno ya que la energía final del sistema es mayor que la energía inicial. Esto concuerda con el teorema de fluctuación de Crooks [1.10](#) que nos dice que si un proceso tiene una cierta probabilidad de realizar un trabajo positivo grande W , la probabilidad de realizar el mismo trabajo pero negativo (devolver la misma cantidad de energía) es exponencialmente menor, reflejando la naturaleza asimétrica e irreversible de las fluctuaciones. Es en los valores pequeños de W donde existe a una mayor eficiencia en la conversión de energía pues la mayoría de las transiciones de energía resultan en una cantidad similar de trabajo.

Igualdad de Jarzynski.

Una vez obtenida la distribución de trabajo $P(W)$, podemos inferir información sobre la diferencia de energía libre ΔF . aunque formalmente no tenemos una diferencia de energía libre estricta debido a que el estado final no es térmico, podemos estimar el cambio en la energía libre después del *quench* y verificar así la segunda ley de la termodinámica. La relación establecida por la igualdad de Jarzynski, nos permite conectar la distribución de trabajo con la energía libre incluso en procesos fuera de equilibrio,

$$\Delta F = -k_B T \ln \left(\langle e^{-\beta W} \rangle \right). \quad (3.23)$$

Y aunque esta forma se deriva directamente de esta igualdad no es la más adecuada para nuestro problema, puesto que no estamos considerando dos estados de equilibrio para obtener las energías, sino un estado de equilibrio y un estado evolucionado después del tiempo de *quench*, las trayectorias del sistema pueden presentar una gran variabilidad en el trabajo realizado W . Algunas trayectorias involucran transferencias de energía inusualmente grandes o pequeñas debido al *quench*. Lo que puede resultar en valores extremos de W que son poco probables pero tienen un gran impacto debido al término exponencial $\langle e^{-\beta W} \rangle$ en la distribución de trabajo $P(W)$, ya que el factor $e^{-\beta W}$ tiene el efecto de ponderar fuertemente los valores de extremos de $P(W)$ y dado que tenemos valores $P(W) \neq 0$ en los valores extremos, la exponencial diverge muy rápidamente [\[50\]](#). Por

lo cual necesitamos otra forma de calcular la diferencia de energía libre, en este caso podemos realizar una aproximación de segundo orden en los cumulantes de la distribución $P(W)$ [51]

$$\Delta F \approx \langle W \rangle - \beta\sigma^2(W)/2, \quad (3.24)$$

que consta de quedarnos con el primer momento que es el promedio del trabajo $\langle W \rangle$ así como en el segundo momento relacionado con la varianza $\sigma^2(W)$ [2]. Esto nos permite ver cómo se comporta la diferencia de energía libre ΔF y el trabajo promedio $\langle W \rangle$

$$\langle W \rangle = \sum_{W_i=E-}^{E+} P(W_i)W_i \quad (3.25)$$

a lo largo del tiempo de *quench*, como se muestra en 3.14. Hemos considerado a W como una variable discreta esto con porque ΔE_τ es discreta, y por tanto al evaluar $\delta(W - \Delta E_\tau)$ en $P(W)$ garantizamos la normalización de la distribución de trabajo. En las cuales ve-

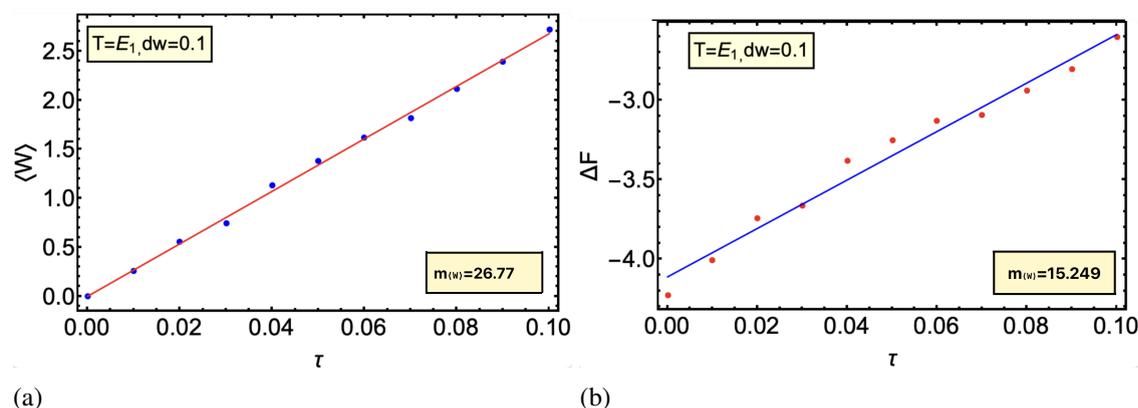


Figura 3.14: Promedio del trabajo $\langle W \rangle$ y la diferencia de energía libre ΔF con respecto al tiempo τ .

mos que el promedio del trabajo tiene un comportamiento que esperaríamos, ya que al inicio del proceso $\Delta E_{\tau=0} = 0$, y por tanto $\langle W \rangle$ es muy cercano 0, y conforme pasa el tiempo la energía se distribuye, aumentando el promedio del trabajo de forma lineal. Así mismo ΔF también aumenta con el tiempo y tiene una tendencia lineal de crecimiento. Algo importante que debemos comprobar es que se cumpla la segunda ley de la termodinámica [1.8] y esto es fácil si miramos las gráficas 3.14 pues para cada τ se debe cumplir $\beta\langle W \rangle \geq \beta\Delta F$. Otra cantidad interesante de analizar es la diferencia del trabajo y la energía libre esto porque como vimos en 1.5 la igualdad en $\langle W \rangle \geq \Delta F$ se cumple sólo si el proceso es un proceso en equilibrio, y por tanto $\langle W \rangle - \Delta F$ nos brinda información sobre las fluctuaciones o la irreversibilidad del proceso. Dado que en 3.15 la diferencia del promedio del trabajo y la energía libre es pequeño en comparación con las escalas de energía esto nos indicaría que el sistema está transitando por un proceso donde el trabajo promedio se encuentra cerca de la variación de la energía libre. Así mismo se puede ver también en 3.15 ΔF vs $\langle W \rangle$ que muestra cómo cambia ΔF con respecto al trabajo realizado en el sistema durante el proceso, en el cual se ve que ΔF aumenta de forma

²La varianza cuantifica la dispersión de un conjunto de datos respecto a su media [25].

lineal respecto a $\langle W \rangle$. Esta gráfica nos da información sobre la eficiencia del proceso para convertir energía en trabajo, pues sabemos que una $m = 1$ indicaría que el sistema está operando de manera altamente eficiente, con el trabajo promedio igualando exactamente la variación de la energía libre. Sin embargo vemos que la pendiente para este ejemplo concreto es menor a 1, $m_{\Delta F \langle W \rangle} = 0.571$, mostrando que hay pérdidas de energía.

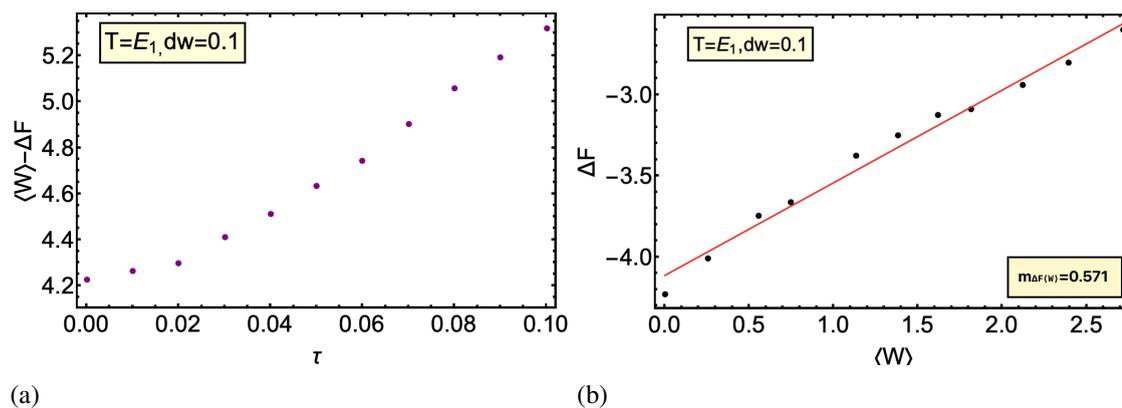


Figura 3.15: Evolución temporal del trabajo neto $\langle W \rangle - \Delta F$. Relación entre la diferencia de energía libre y el trabajo.

Puesto que la elección de temperatura inicial es en cierta medida arbitraria, una pregunta válida para completar este análisis es: ¿Qué sucede con las cantidades termodinámicas que hemos calculado si se hubiesen elegido otras temperaturas? Para responderla, partimos de que para calcular la distribución de trabajo la única cantidad que depende de la temperatura es la distribución inicial $P^c(m)$. Elegimos ahora un conjunto pequeño de temperaturas prueba, en este caso temperaturas $T = 1, 2, 3, \dots, 9$ por lo tanto $P^c(m)$ pasa de ser una lista a una matriz donde para cada temperatura hay una distribución inicial ???. Esta distribución térmica inicial se muestra en [3.16](#), en la cual sólo se han elegido arbitrariamente las temperaturas impares para mostrar la forma de las distribuciones, y en las cuales se aprecia que conforme se aumenta la temperatura la distribución de energías también se amplía ampliando los estados disponibles del sistema. Ahora para calcular la distribución $P(W)$ para cada T fijamos un tiempo de *quench* en este caso será el tiempo $\tau = 0.1$.

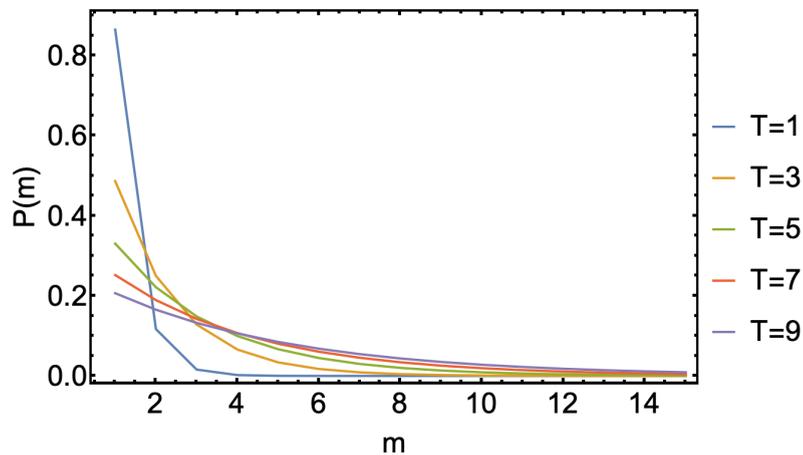


Figura 3.16: Probabilidad inicial en función de los niveles energéticos m para el oscilador armónico, para un conjunto de temperaturas muestra.

Vemos el comportamiento mostrado en [3.17](#) de $\langle W \rangle$ y ΔF con respecto a T , donde $T = 1/\beta$. Si observamos nos damos cuenta de que el promedio de trabajo $\langle W \rangle$ aumenta de forma lineal con la temperatura, esto se debe a que la cantidad de energía térmica disponible en el sistema también aumenta permitiendo que el sistema realice más trabajo en promedio, ya que hay más energía disponible para realizar trabajo útil. Por otra parte ΔF crece de forma logarítmica acercándose a el valor $\Delta F = 0$ conforme se aumenta aún más la temperatura, pero este crecimiento está acotado por $\langle W \rangle$ para mantener la segunda ley de la termodinámica. A medida que la temperatura aumenta, las fluctuaciones en las pro-

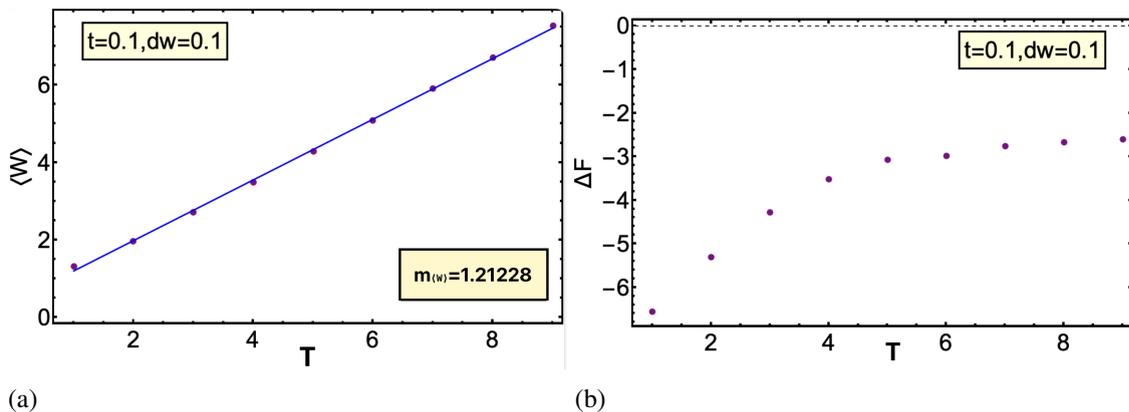


Figura 3.17: Trabajo promedio $\langle W \rangle$ y diferencia de energía libre ΔF en función de la temperatura T .

iedades del sistema también aumentan, debido a una mayor variabilidad en las energías iniciales de las partículas. Esto resulta en una mayor variabilidad en los valores promedio del trabajo que el sistema puede realizar. Como se puede apreciar en [3.18](#), a medida que la temperatura crece, la diferencia entre $\langle W \rangle$ y ΔF también aumenta. Este incremento indica que el sistema se aleja más del equilibrio debido a que es el estado de equilibrio $\langle W \rangle = \Delta F$ y por lo tanto si $\langle W \rangle - \Delta F$ es pequeño entonces el sistema no está tan alejado de su estado inicial de equilibrio. Añadidamente, vemos que si se grafica ΔF vs $\langle W \rangle$

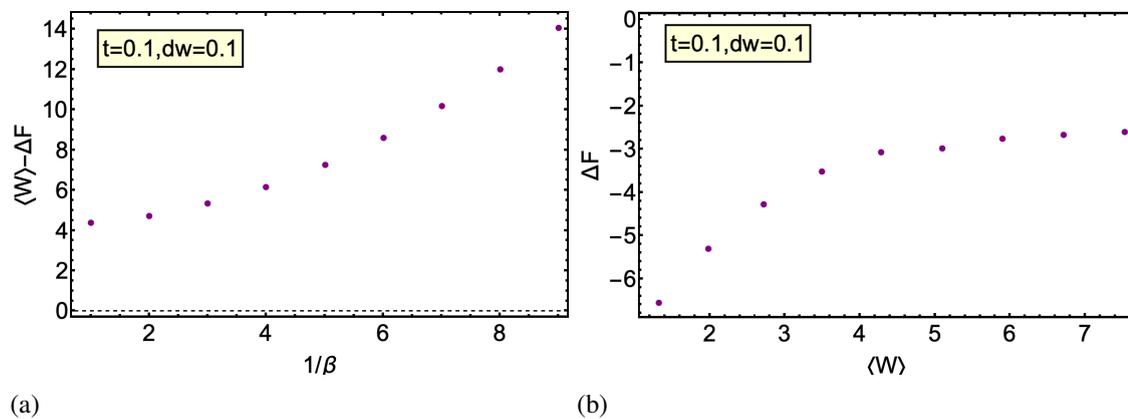


Figura 3.18: Relación entre la diferencia de energía libre y el trabajo para distintas temperaturas. Trabajo neto $\langle W \rangle - \Delta F$ en función de la temperatura.

las temperaturas bajas muestran un crecimiento más pronunciado de la energía libre, este crecimiento se va ralentizando conforme las temperaturas son más altas, ya que a medida que se aumenta la temperatura, se necesita más trabajo para lograr el mismo cambio en la energía libre, indicando posiblemente que la eficiencia del proceso puede ser alta en temperaturas bajas y disminuir conforme la temperatura aumente.

3.4.2. Cuántica.

Como vimos en la sección 2 la distribución de trabajo cuántico se puede obtener de la forma siguiente

$$P_{\tau}^Q(W) = \sum_{n,m} P^Q(n|m) P_{\tau}^Q(m) \delta_{\tau}(W - \Delta E_{\tau}), \quad (3.26)$$

en la cual ya se cálculo tanto la distribución inicial $P^Q(n|m)$, la condición $\delta_{\tau}(W - \Delta E_{\tau})$. Y a diferencia del caso clásico donde el calculo de la probabilidad de transición $P(n|m)$ depende de la elección del intervalo de energía $[E_-, E_+]$ así como de la partición energética dE , en el caso cuántico esto es claramente innecesario debido a que directamente se trabaja con las energías cuantizadas, y por tanto el único cambio que se hace para obtener $P(n|m)$ es que ahora consideramos todo el conjunto de energías disponibles como condición para resolver la Ec. 3.19. Una vez resuelto $c_n(t)$ para todas las energías iniciales obtenemos $P(n|m)$ y por tanto la distribución de trabajo mostrada en la Fig. 3.19. Este zoom en la escala de trabajo también es debida a que las colas de la distribución son muy pequeñas para ser representadas, mientras que las contribuciones de $P(W)$ son significativas en valores pequeños de W . Y por tanto la distribución es una distribución asimétrica orientada hacia los valores positivos de trabajo.

Igualdad de Jarzynski.

Obtenida la distribución de trabajo, seguimos el mismo procedimiento que se utilizo para el caso clásico para el cálculo de las cantidades termodinámicas. Se debe aclarar que

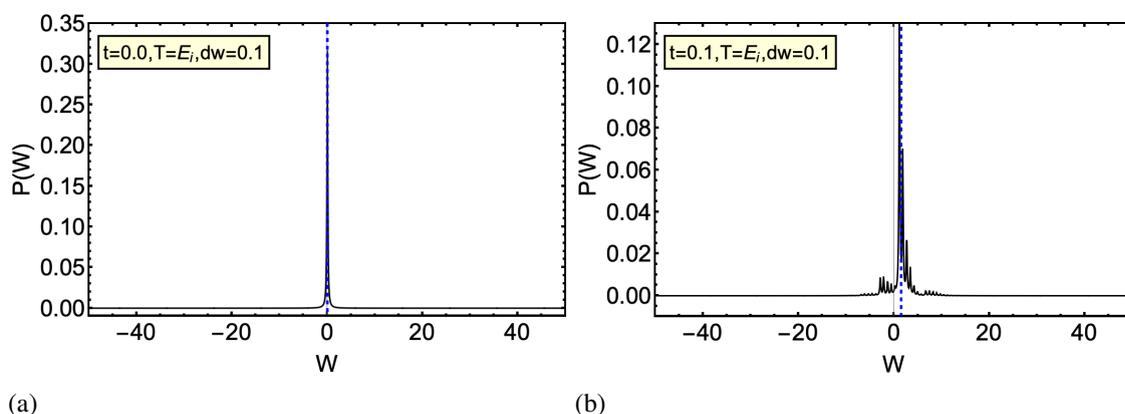


Figura 3.19: Distribución de trabajo cuántico $P(W)$ para tiempos de *quench* $\tau = 0.0$ y $\tau = 0.1$, en el cuál se ha hecho un *zoom* en la escala de trabajo fijandonos sólo en el intervalo $[-40, 40]$.

aunque el análisis clásico y cuántico se hace bajo los mismos parámetros. En lo que sigue presentamos un análisis para tiempos desde $\tau = 0$ hasta $\tau = 0.1$. La evolución del

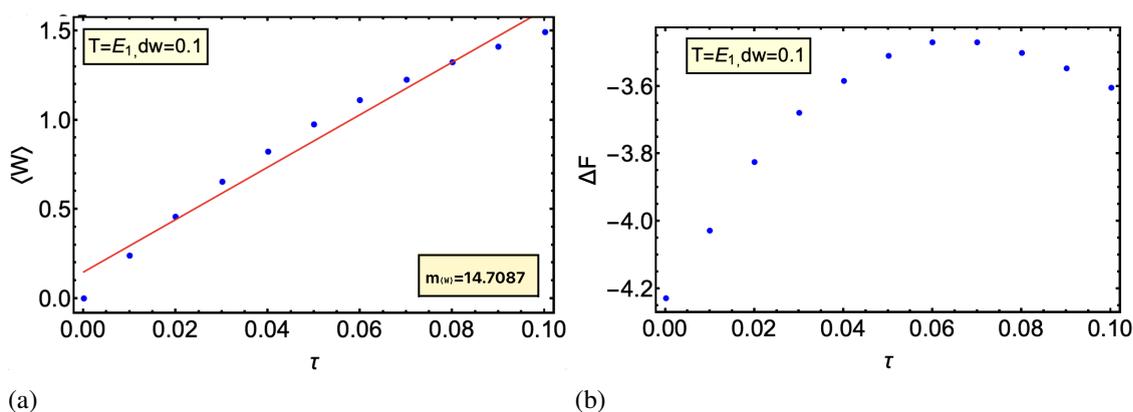


Figura 3.20: Promedio cuántico del trabajo $\langle W \rangle$ para el oscilador armónico y la diferencia de energía libre ΔF con respecto el tiempo τ .

promedio de trabajo $\langle W \rangle$ respecto a τ se ve en la Fig. 3.20, el cual al tiempo inicial este promedio es cercano a muy cercano a 0, y se observa que tiene un crecimiento de tipo lineal, ya que hay una mayor distribución de la energía conforme pasa el tiempo, por tanto el promedio del trabajo también aumenta. Para el cálculo de la energía libre vamos a utilizar la aproximación realizada en la ecuación 3.24, ya que esta aproximación no esta limitada sólo al caso clásico, esto hace que veamos en la gráfica 3.20 que la diferencia de energía aumenta con el tiempo, y cuya tendencia de crecimiento para tiempos cortos ($\tau < 0.06$) puede aproximarse a lineal y despues tiende a decrecer, esto decrecimiento es debido a que a tiempos largos ($\tau > 0.06$) la probabilidad de transición comienza a abarcar energías no disponibles causando perdidas de información, aünado a que la diferencia de energía ΔF esta en términos de la función exponencial que amplifica los errores numéricos. Sin embargo, si nos quedamos a tiempos ($\tau < 0.06$) y comparamos las graficas tanto del trabajo como de la energía libre se verifica que se cumple $\langle W \rangle \geq \Delta F$ para cada τ .

En la figura 3.21 (a) vemos el comportamiento de la diferencia entre el trabajo promedio y la energía libre como función del tiempo del *quench*, la cual está marcada por un incremento del tipo cuadrático en el cual las fluctuaciones aumentan muy rápido conforme aumentamos τ . En la Fig 3.21 (b) observamos la variación de diferencia de energía libre

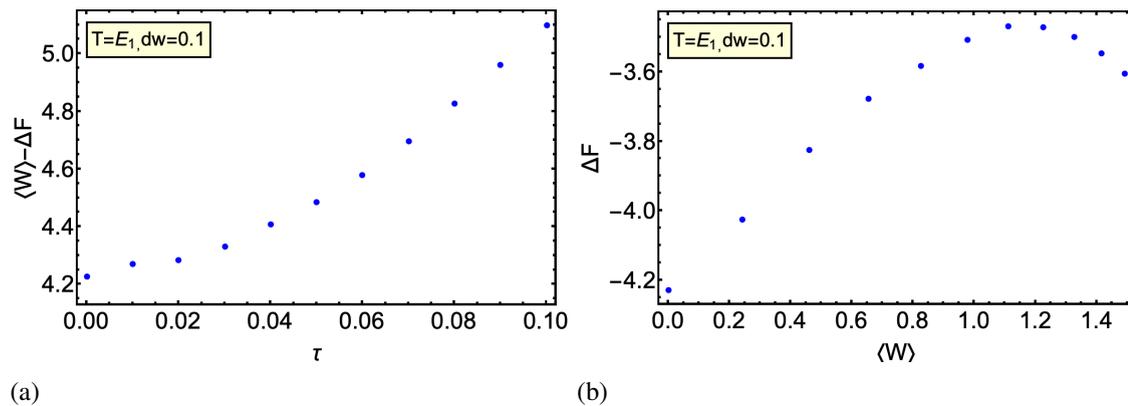


Figura 3.21: Evolución temporal de $\langle W \rangle - \Delta F$. Relación entre la diferencia de energía libre y el trabajo.

con respecto al trabajo realizado en el sistema durante el proceso. Para este caso vemos que a diferencia del caso clásico, esta no tiene una tendencia lineal, para todos los tiempos de *quench*, ya que como vimos la diferencia de energía libre amplifica los errores numéricos especialmente en los tiempos $\tau > 0.06$. Para analizar estas cantidades termodinámicas

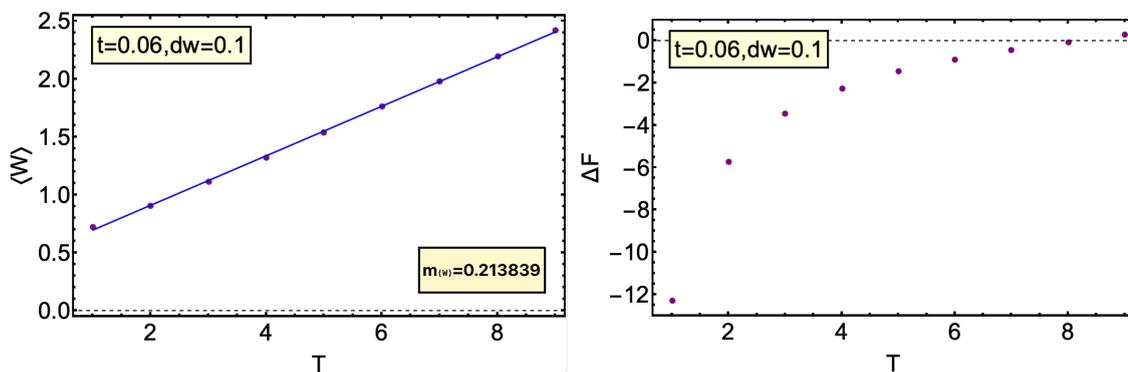


Figura 3.22: Trabajo promedio $\langle W \rangle$ y diferencia de energía libre ΔF en función de la temperatura $1/\beta$.

en función de la temperatura, hacemos uso de la distribución inicial $P(m)$ calculada en la Secc. ?? y que se muestra en la figura 3.16. El cálculo de la distribución de trabajo para cada temperatura elegida se calcula de la misma forma que en el caso clásico con la excepción de que de que ahora el tiempo elegido es el tiempo del *quench* $\tau = 0.06$. Y teniendo la distribución de trabajo es fácil calcular el trabajo promedio haciendo uso de la ecuación 3.25, la cual se ve en la figura 3.22 y en la que es evidente que el promedio de trabajo aumenta de forma lineal con la temperatura, debido al aumento de energía disponible en el sistema. De igual forma si vemos la gráfica de la diferencia de energía con respecto a la temperatura nos damos cuenta que crece de forma logarítmica conforme se aumenta

aún más la temperatura y cruzando el valor $\Delta F = 0$ para los valores más altos de T . Sin embargo el valor de ΔF debe seguir estando acotado por el valor de $\langle W \rangle$ para cada una de las temperaturas, esto se logra eligiendo temperaturas lo suficientemente bajas para que evitar que el sistema en la distribución térmica inicial tome energías de las no dispone. En

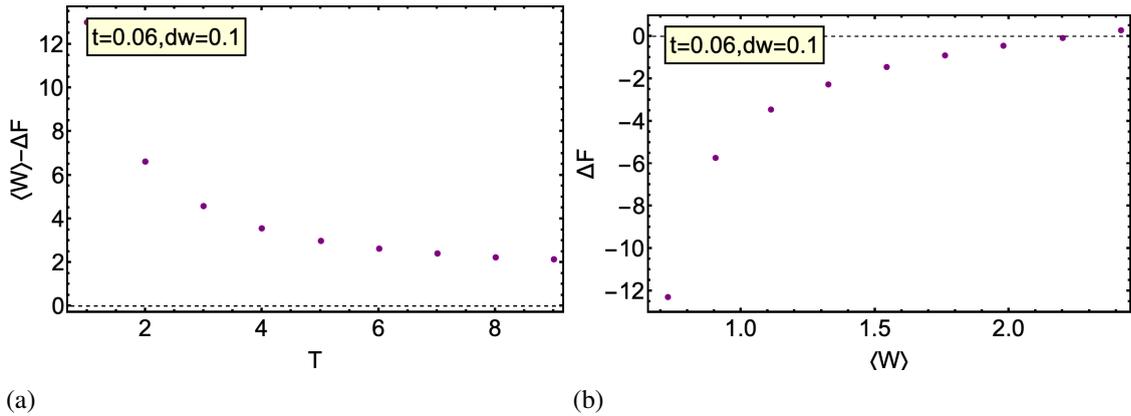


Figura 3.23: Relación entre la diferencia de energía libre y el trabajo para distintas temperaturas. Trabajo neto $\langle W \rangle - \Delta F$ en función de la temperatura.

la Fig 3.23 (a), se observa claramente que a medida que la temperatura aumenta, la diferencia entre $\langle W \rangle$ y ΔF también aumenta de forma cuadrática indicando que el sistema se aleja más rápido de su estado inicial de equilibrio, por el aumento de fluctuaciones o de procesos irreversibles. Al ver la relación de ΔF vs $\langle W \rangle$ vemos de nuevo un crecimiento de tipo logarítmico indicando que son las temperaturas bajas aquellas que minimizan la energía libre, y por tanto las de mayor eficiencia. Además algo que revisaremos en la sección de conclusiones y perspectivas 5 es la comparación clásico cuántica tanto para los valores de la probabilidad de transición así como para las cantidades termodinámicas que se han obtenido hasta ahora.

Capítulo 4

Una mirada hacia el oscilador cuártico.

De manera similar que con el caso armónico necesitamos la base de Fock para obtener el muestreo inicial de la energía. Por lo que de nueva cuenta utilizamos los operadores de posición y momento,

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{M\hbar}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \quad (4.1)$$

para obtener los valores esperados de la posición \hat{q} y del momento \hat{p} así como de sus valores \hat{q}^4 , \hat{p}^2 dados por,

$$\langle n|\hat{q}|m\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} (\sqrt{m}\delta_{n,m-1} + \sqrt{m+1}\delta_{n,m+1}), \quad (4.2)$$

$$\langle n|\hat{q}^2|m\rangle = \frac{\hbar}{2M} \left(\sqrt{m(m+1)}\delta_{n,m-2} + (2m+1)\delta_{n,m} + \sqrt{(m+1)(m+2)}\delta_{n,m+2} \right), \quad (4.3)$$

$$\langle n|\hat{p}|m\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar M}{2}} (\sqrt{m+1}\delta_{n,m+1} - \sqrt{m}\delta_{n,m-1}), \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{p}^4|m\rangle = & \frac{\hbar M}{2} \left(\sqrt{m(m-1)(m-2)(m-3)}\delta_{n,m-4} + 2\sqrt{m(m-1)(2m-1)}\delta_{n,m-2} \right. \\ & + (6m^2 + 6m + 3)\delta(n, m) + 2(2m+3)\sqrt{n, n+2}\delta(n, m+2) + \\ & \left. \sqrt{(n+1)(m+2)(m+3)(m+4)}\delta_{n,m+4} \right), \end{aligned} \quad (4.5)$$

Que nos permite tener la ecuación para la energía inicial,

$$\langle \hat{H}_0 \rangle = E_m^A. \quad (4.6)$$

4.1 Solución del oscilador cuártico estacionario.

Hemos estudiado el oscilador armónico, un sistema caracterizado por su potencial cuadrático y fuerzas restauradoras lineales, lo que ocasiona que las perturbaciones sean también lineales y predecibles. Por tanto, las variaciones en la energía son directamente proporcionales a las perturbaciones aplicadas. Sin embargo, ahora dirigimos nuestro interés hacia el oscilador cuártico, cuya mayor complejidad dinámica introduce nuevas oportunidades de investigación. En el oscilador cuártico, las respuestas a perturbaciones son no lineales, lo que puede resultar en efectos amplificados y comportamientos impredecibles. Pequeñas perturbaciones pueden llevar a grandes cambios en la dinámica del sistema, generando una mayor variedad de fenómenos no lineales. Para trasladar el análisis hacia el oscilador cuártico, se va a proceder de la misma manera en la que se hizo para el oscilador armónico. Al igual que como se vió en el oscilador armónico, el oscilador cuártico [4.7](#) dependiente del tiempo tampoco tiene soluciones exactas,

$$H(t) = \frac{p^2}{2m} + \lambda q^4, \quad \lambda = \lambda_0 + vt, \quad (4.7)$$

Para este sistema las constantes adimensionales serán las mismas utilizadas para el caso armónico: La masa $M = 1/2 [kg]$, la velocidad del proceso $v = 10 [J/m^2s]$, $\hbar = 1$ (que nos permite trabajar con unidades naturales y por tanto $k_B = 1$), la temperatura $T = 4 [J]$ el valor inicial del parámetro de control $\lambda_0 = 1 [J/m^2]$ con la excepción del tiempo de el cual reduciremos a $\tau = 0.01$ por las restricciones de la convergencia de las soluciones numéricas en el caso cuántico. La forma de las ecuaciones de Hamilton que nos darán su evolución son de la forma:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{M}, \quad (4.8)$$

$$\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial q} = -4\lambda q^3, \quad (4.9)$$

El sistema inicial $t = 0.0$ (no perturbado) es,

$$H_0 = \frac{p^2}{2M} + \lambda_0 q^4. \quad (4.10)$$

4.2 Cálculo de la distribución condicional clásica.

Como sabemos el primer paso para la obtención de la distribución de trabajo consiste en calcular la probabilidad inicial para cada energía que se asume como térmica. En vista de que tenemos las energías del estado inicial del sistema el procedimiento para la obtención de $P_A^C(m)$ es el mismo, y en este caso elegimos una temperatura $T = 4 [J]$ y mantenemos $k_B = 1$, esta temperatura es cercana al valor de la energía inicial $E_{-3.8 [J]}$, ($m = 1$). La probabilidad inicial se muestra a continuación.

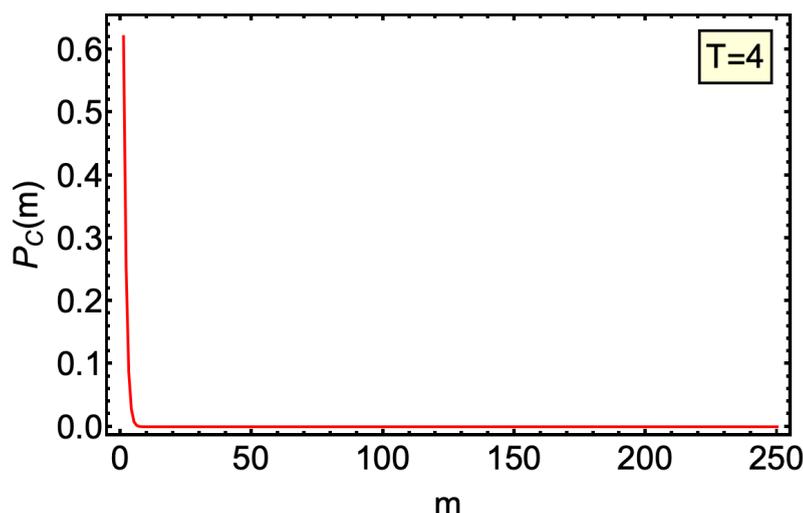


Figura 4.1: Probabilidad inicial térmica en función de los niveles energéticos m para el oscilador cuártico, donde se seleccionó la temperatura $T = 4$.

Puesto que la base de Fock se utiliza tanto para el oscilador armónico como para el oscilador cuártico el problema de la convergencia de la probabilidad inicial es algo que también afecta a ambos sistemas lo que influye en las elecciones de las distribuciones térmicas iniciales. No es posible obtener de forma analítica la probabilidad dada por la ecuación [3.10](#), por lo que de nuevo debemos recurrir a métodos estadísticos, utilizando la dinámica desde la perspectiva las trayectorias en el espacio fase. Considerar que el sistema es sometido a un *quench* nos garantiza que la energía del sistema es conservada y por tanto las trayectorias en el espacio fase son cerradas. Dado que consideramos que las trayectorias en el espacio fase son secuencias de puntos discretos que representan estados sucesivos del sistema, podemos tener un conjunto de coordenadas $\{z_0\}$ que forman la capa de energía E_0 , como se muestra en la Fig. [4.2](#) (a). Deseamos tener un muestreo justo de condiciones iniciales sobre el espacio fase y tomando en cuenta la deformación de la superficie de energía por el término cuártico, a diferencia del caso sencillo de la elipse con el oscilador armónico. Para esto creamos un gráfico de contorno de la ecuación

$$p^2 + \lambda_0 q^4 = E_0, \quad (4.11)$$

y después extraemos los puntos de la curva del gráfico, este método limita la elección del número de puntos z_0 ya que depende de cuantos puntos satisfagan [4.11](#), y por tanto

para este caso particular el número de z_0 que se obtuvieron es $N_p = 9762$. Usamos este conjunto z_0 como condiciones iniciales para resolver las ecuaciones de Hamilton. A medida que evolucionan, algunas de estas trayectorias z_t llegan a la capa de energía E_f , lo que significa que algunos puntos de la trayectoria cruzan la superficie de energía en algún momento. Véase la Fig. 4.2 b).

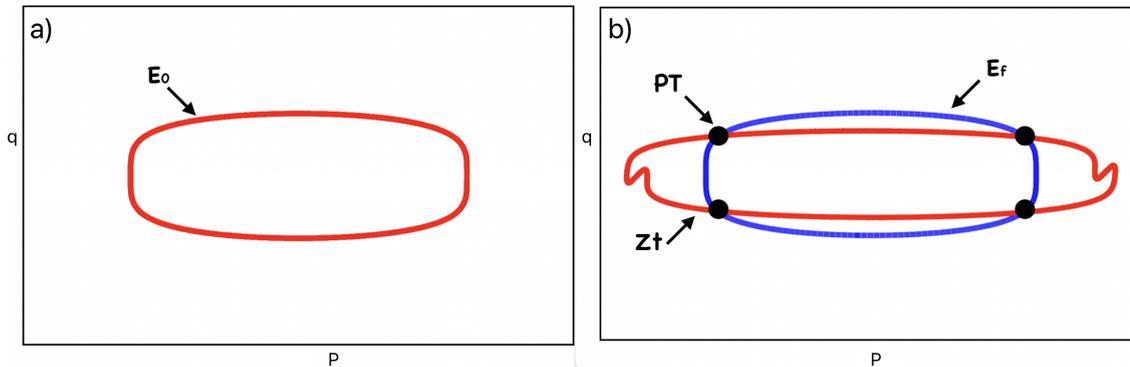


Figura 4.2: a) Conjunto de condiciones iniciales $\{z_0\}$ que conforman la capa de energía E_0 . b) Trayectoria z_t que evolucionó de las condiciones iniciales y en las cuales algunos puntos de ella se intersectan en PT con la capa de energía final E_f

Por tanto contando el número de puntos N_c que caen en E_f y dividiéndolo por el total de puntos simulados N_p , se tiene la probabilidad de transición $P_C(n|m)$ 3.12. Al igual que en el caso armónico fijamos el tiempo de *quench* τ y lo evaluamos en las soluciones de las Ecs. 4.8, como se muestra

$$p_k^2(\tau)/2M + \lambda(\tau)q_k^4 = \{E(\tau)\}_k, \quad (4.12)$$

por lo que la elección del intervalo de energías en donde deseamos conocer $P(n|m)$ es $E_+ = \text{Max}\{\{E(\tau)\}_k\} + \delta E_+$ y $E_- = E_m^A + \delta E_-$, la diferencia de energía entre cada intervalo dE y el número de intervalos de energía $nE = E_+ - E_-/dE$, con $nE = nm$. Con las energías mínima y máxima definidas, contamos los puntos k que caen dentro de este intervalo, obteniendo la colección N_p . La probabilidad de transición es N_p dividido por el total de puntos N_T que se observa en 4.3. Antes de la energía inicial $E_0 = 14947$, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado específico es cero. La probabilidad de transición tiene forma bimodal y asimétrica (proveniente de que el potencial aunque simétrico, tiene una forma más ancha, plana en el centro y crece más rápidamente en los extremos). Por lo visto en [12] el primer modo está relacionado con transiciones de energía muy cercanas a la energía inicial, mientras que el segundo modo corresponde a transiciones de energía superiores. Entre los dos modos, la probabilidad es menor, creando un valle en la distribución.

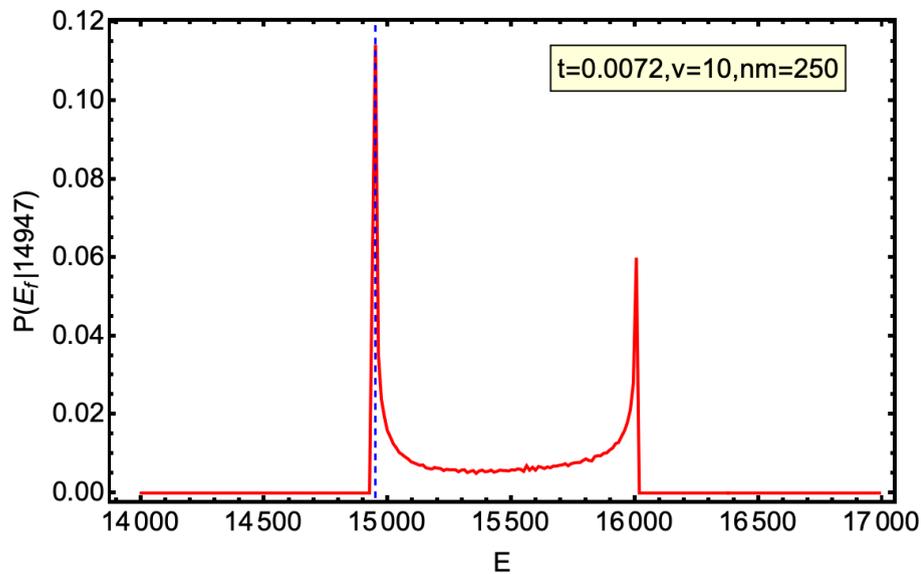


Figura 4.3: Probabilidad de transición clásica del oscilador cuártico a diferentes tiempos para la condición inicial $c_0 = 150$, y que esta representada en la línea punteada azul.

Para este sistema la forma tan asimétrica en probabilidad de transición nos muestra que las transiciones de energías altas son menos probables que las energías cercanas a la energía inicial, porque el espaciamiento de los niveles de energía no es uniforme, y los estados de mayor energía se vuelven menos accesibles debido al crecimiento más rápido del término q^4 . Esto sesga la probabilidad hacia energías cercanas a la energía inicial, generando una asimetría en la U .

4.2.1. Discusión.

A continuación estudiamos las modificaciones a la probabilidad de transición para el oscilador cuártico en diferentes energías iniciales y velocidades. Elegimos las siguientes condiciones, la primera de $c_0 = 2854$ y la de energía alta $c_0 = 33683$ correspondiente a los niveles $m = 100$ y $m = 180$ respectivamente. Para el caso de las energías bajas hemos elegido esas porque para energías más pequeñas no es posible obtener la probabilidad de transición ya que el sistema cuártico requiere más energía para presentar la forma bimodal en la distribución.

Utilizando ambas condiciones vemos en las figuras en [4.4](#) las probabilidades de transición correspondientes.

A diferencia del caso armónico donde la forma característica de la probabilidad de transición no se encontraba a tiempos cortos, en el caso cuártico esto no sucede ya que a tiempos cortos el caso cuártico ya presenta transiciones de mayor energía, y si se eligen tiempos más largos el sistema comienza a ocupar los estados disponibles manteniendo en la mayor parte de los tiempos la forma de bimodal asimétrica.

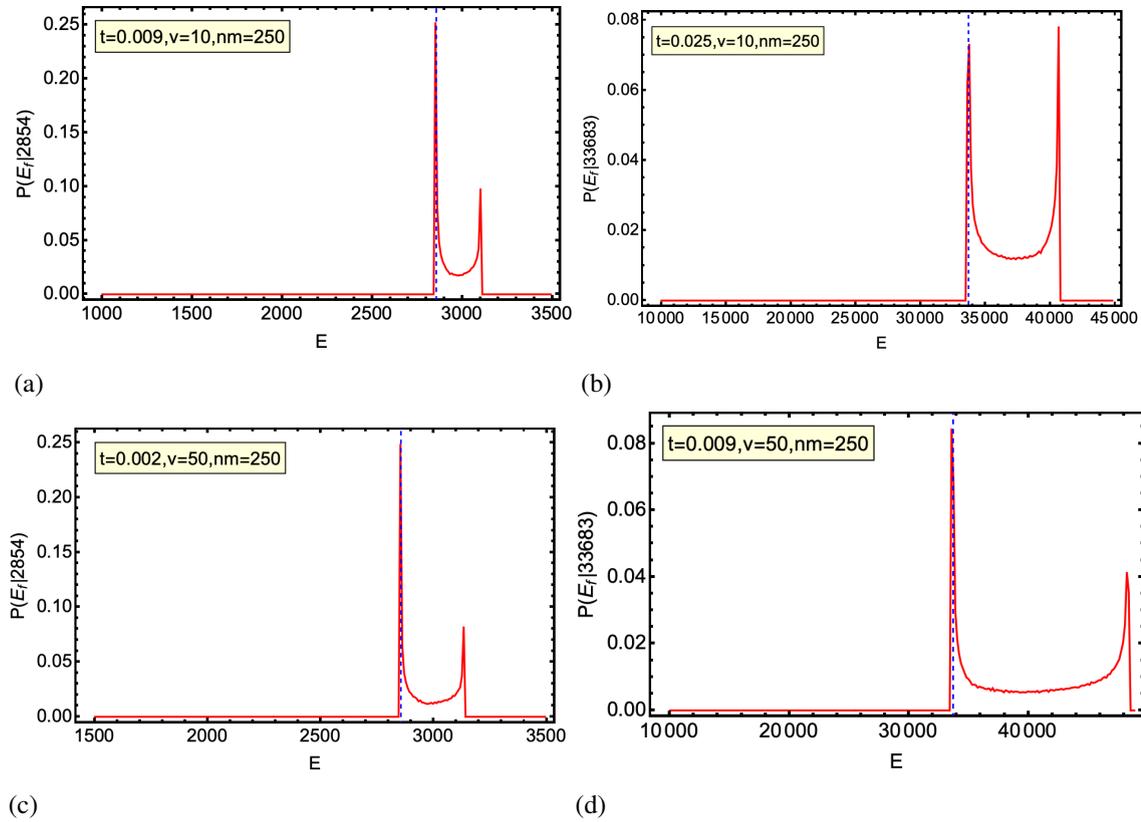


Figura 4.4: Probabilidades de transición clásica para el oscilador cuártico con energías iniciales $E_0 = 2854$ y $E_0 = 33683$ correspondientes a las energías de los niveles $m = 100$ y $m = 180$ respectivamente. En la primera fila $P(n|m)$ para $v = 10$. En la segunda fila $P(n|m)$ para $v = 50$, donde las condiciones iniciales están representadas por líneas punteadas azules.

4.3 Cálculo de la distribución condicional cuántica.

La probabilidad de transición cuántica del oscilador cuártico se calcula resolviendo la Ec. 2.76 que nos brindara toda la información de la evolución energética del sistema, y en la que para este caso la perturbación es $H' = vq^4$,

$$\dot{c}_n = -v \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_n | q^4 | \phi_k \rangle}{E_k - E_n} c_k e^{-i(\gamma_k - \gamma_n)}. \quad (4.13)$$

En la que se identifican los estados $|\phi_n\rangle$ propios del Hamiltoniano estacionario del oscilador armónico o estados de fock, así como las eigenenergías E_n y E_k . Necesitamos conocer el valor de la $\gamma_n(t)$, sin embargo para el caso cuártico tampoco es posible resolver $\gamma_n(t)$ de forma directa. Por lo que utilizaremos la aproximación mostrada anteriormente dada por.

$$\gamma_n(t) = A_n e^{B_n t}. \quad (4.14)$$

En la Fig. 4.5 vemos el valor de $\gamma_n(t)$ para los primeros 15 niveles, donde (a) se muestra para todo el tiempo de evaluación y en (b) se realiza un *zoom* sobre el tiempo para notar que no hay degeneración en las energías. Notamos es que en la medida en que se mantiene la paridad también, el resultado es similar al del oscilador armónico.

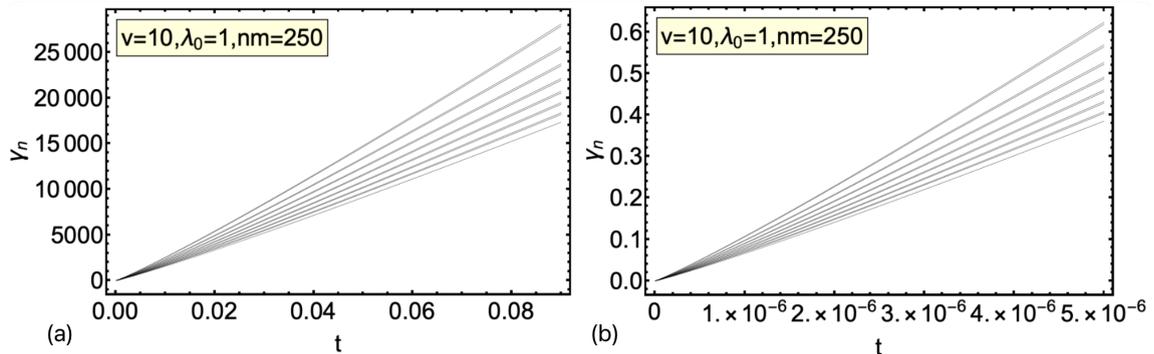


Figura 4.5: Aproximación de la evolución temporal de los niveles energéticos $\gamma_n(t)$ del oscilador cuártico. La primera figura muestra esta evolución a lo largo de todo el tiempo del proceso $\tau = 0.09$. En la segunda imagen vemos un un *zoom* de $\gamma_n(t)$ a tiempos muy pequeños.

Alrededor del estado $n = 128$ en relación con el estado base o con el estado de energía inicial, vemos que es diferente de cero por lo que como se vio en el caso clásico el oscilador cuártico requiere mas energía para presentar transiciones. Y como ya se tiene los coeficientes $c_n(t)$ ya es posible obtener la probabilidad de transición 4.6.

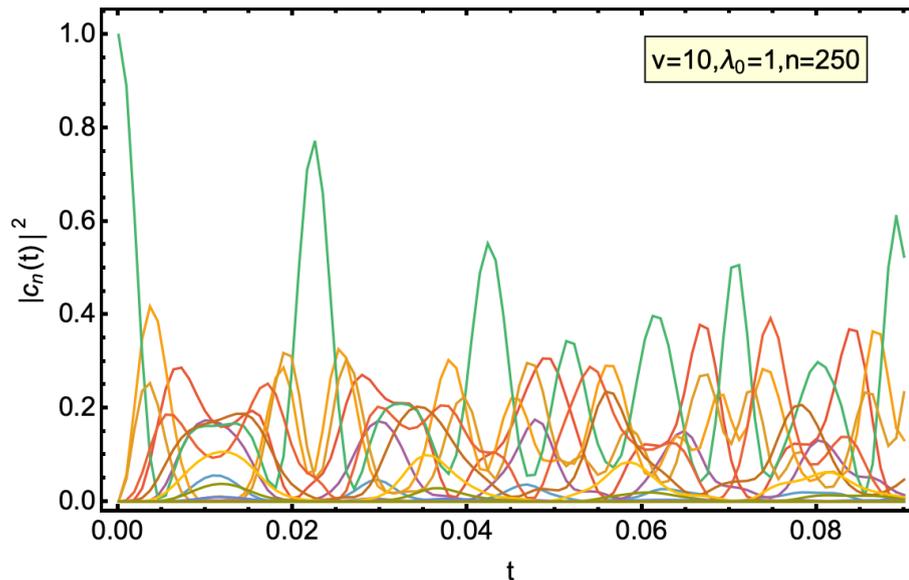


Figura 4.6: Evolución temporal de los coeficientes $|c_n(t)|^2$ para el oscilador cuártico. La solución en verde y que comienza en un valor $|c_n(t)|^2 \neq 0$ es la condición inicial $c_0 = 150$.

Ahora fijamos un tiempo de *quench* dentro del intervalo de evaluación y obtenemos la

probabilidad de transición Fig. 4.7. Esta exhibe patrones de interferencia que se reflejan en picos y valles. Se observan las dos áreas de mayor probabilidad y donde una es especialmente probable correspondiente a regiones cercanas a la condición de energía, similar al caso clásico, pero después y antes de los picos más altos, la probabilidad de transición no es cero, sino que muestra colas de probabilidad, correspondientes a la región donde clásicamente prohibida.

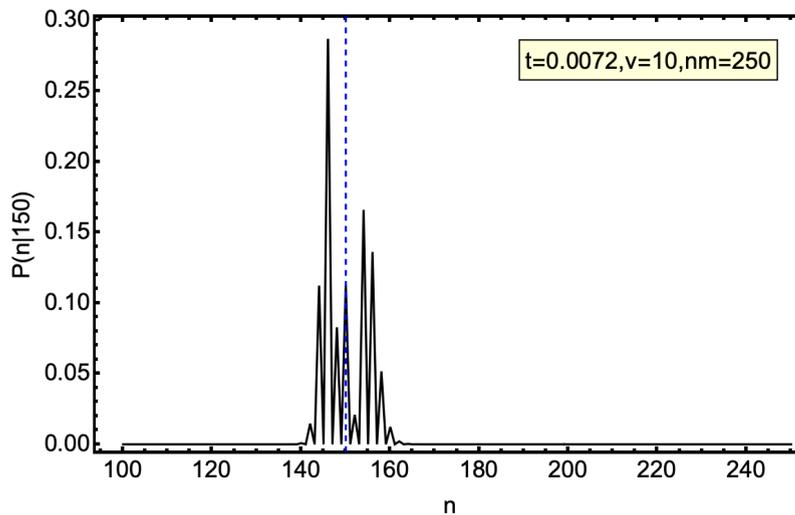


Figura 4.7: Probabilidad de transición cuántica para el oscilador cuártico, en término de los niveles de energía, donde la línea discontinua azul representa la condición inicial.

4.3.1. Discusión.

Para investigar cómo afecta cambiar la velocidad y las energías iniciales del sistema, primero observamos cómo cambia $\gamma_n(t)$ al aumentar la velocidad a $v = 50$. Esto se muestra en la Fig. 4.8, donde notamos un incremento significativo en los valores máximos en comparación con $\gamma_n(t)$ para $v = 10$ Fig. 3.8. Esto indica que el sistema ha aumentado su disponibilidad de energía. Por otra parte al evaluar las dos energías iniciales elegidas en el cálculo de $\dot{c}_n(t)$ Fig. 4.9, se muestra que se tiene una mezcla más compleja de energías. En el caso de velocidad $v = 10$ se puede notar que las oscilaciones son más suaves, aunque sin mostrar una aparente periodicidad alguna. Mientras que el caso de velocidad más alta las oscilaciones son mucha más rápidas. Sin embargo en la condición $c_0 = 100$ y $v = 10$ es claro que se tienen oscilaciones con poca interacción entre sí, lo cual indica que los diferentes niveles de energía del sistema están evolucionando de manera relativamente independiente. Debido que la oscilación es más rápida para las velocidades más altas. Además puesto que hay una distribución más rápida de la energía el problema del truncamiento afecta mucho más a este sistema por lo que se tiene que tener especial cuidado al momento de elegir los tiempos de *quench*.

La probabilidad de transición cuántica, se observa en la Fig. 4.10, para velocidad $v = 10$ y utilizando ambas condiciones lo que se observa es que la probabilidad de transición con forma bimodal se compacta en la región cercana a a la condición inicial, por lo que el sistema no explora los demás estados de energía, en particular es la condición inicial de

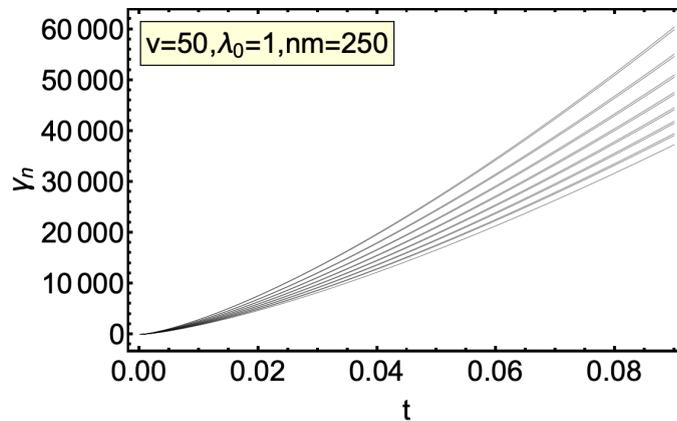


Figura 4.8: Evolución temporal de $\gamma_n(t)$ del oscilador cuártico de los primeros 15 niveles energéticos para una velocidad de $v = 50$.

baja energía la que se mantiene mucho más confinada.

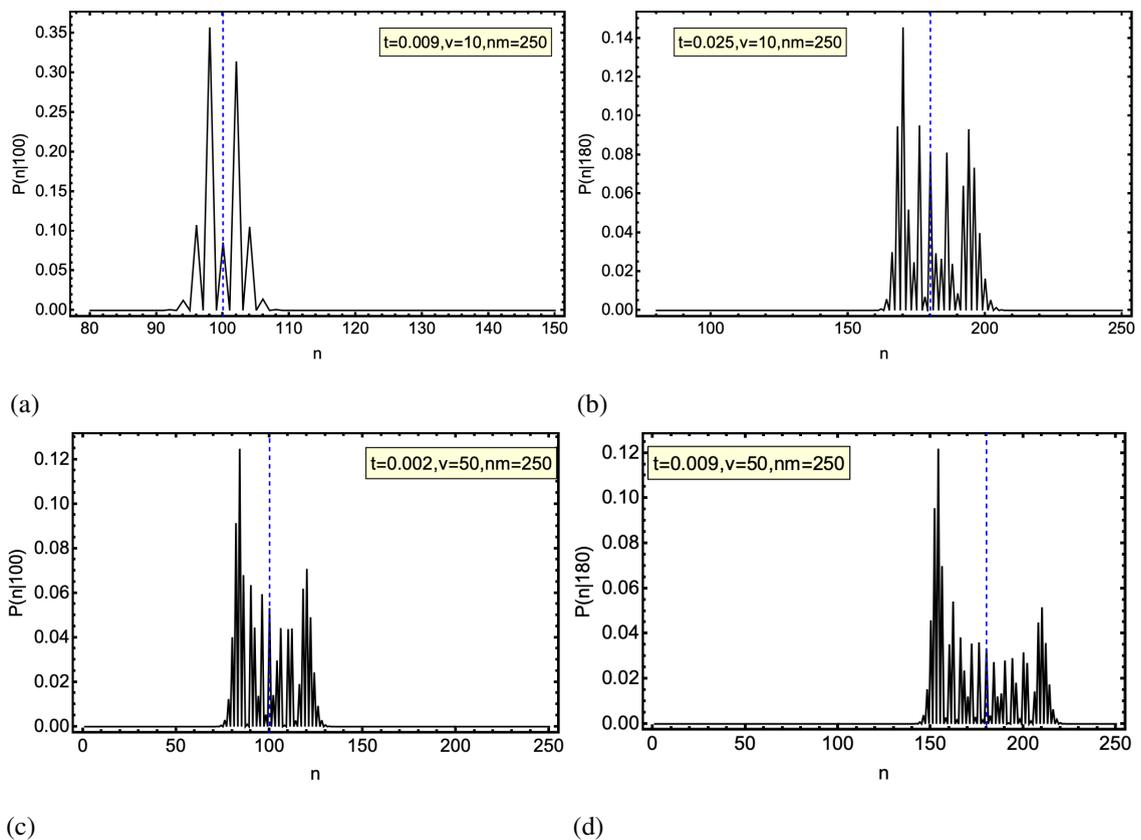


Figura 4.10: Probabilidades de transición cuántica para las condiciones iniciales $c_0 = 100$ y $c_0 = 180$. En las figuras a) y b) $P(n|m)$ está definido para $v = 10$. Mientras que para c) y d) $P(n|m)$ para $v = 50$.

Para velocidad $v = 50$ y ambas condiciones iniciales, la situación es diferente, ya que no sólo el sistema empieza a ocupar los estados disponibles rápidamente, sino que para la

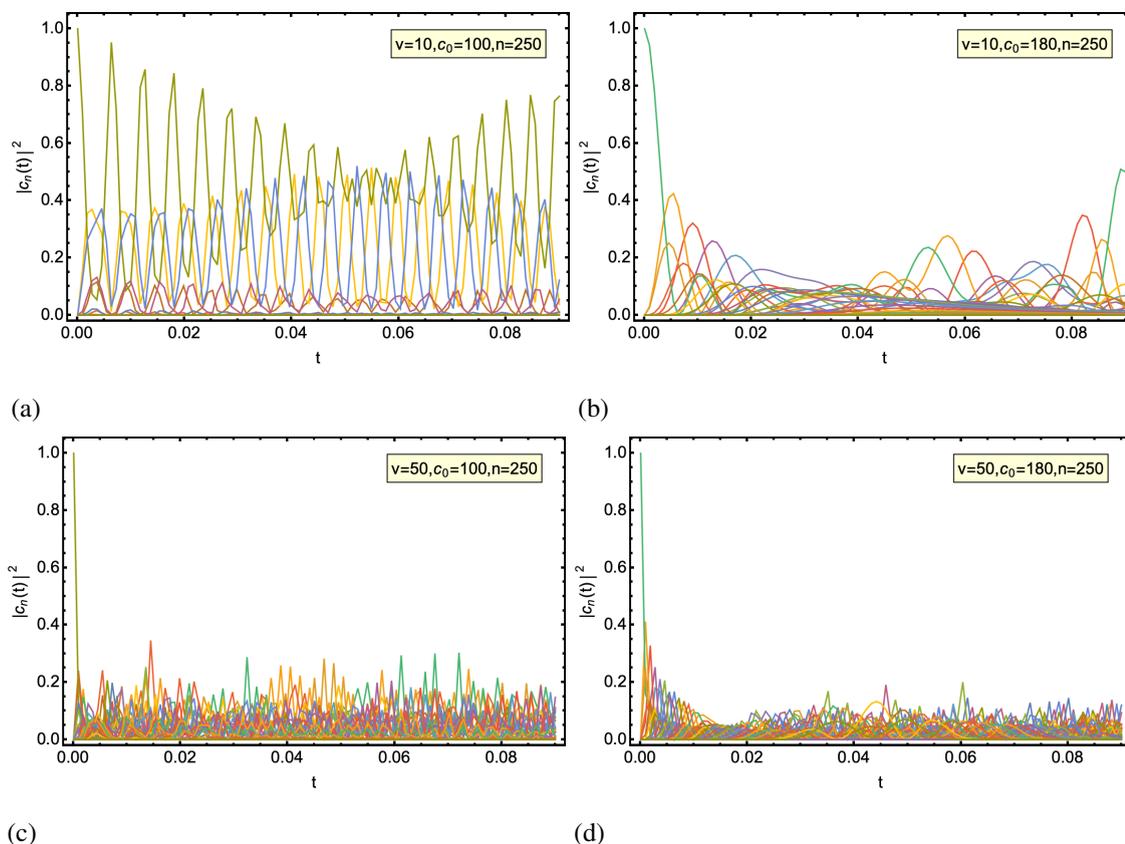


Figura 4.9: Probabilidades de transición cuántica para el oscilador cuártico con condiciones iniciales $c_0 = 100$ y $c_0 = 180$. En la primera fila $P(n|m)$ para $v = 10$. En la segunda fila $P(n|m)$ para $v = 50$, donde las condiciones iniciales están representadas por líneas punteadas azules.

condición de baja energía la forma bimodal se presenta a tiempos muy cortos y se mantiene confinada en la región cercana a la condición inicial, mientras que para la condición de energía alta la forma bimodal se presenta a tiempos cortos (pero no tan cortos como el caso de baja energía), y después de eso la probabilidad de transición toma diferentes formas y hay una distribución rápida hacia los estados no disponibles del sistema.

4.4 Distribución de trabajo y relación de Jarzynski.

A diferencia de la distribución de trabajo del oscilador armónico, para este sistema en el que los parámetros utilizados fueron: $\tau = 0.1$, $v = 10$, $dW = 0.1$, debido a que el potencial rápidamente involucra energías excitadas como lo mostramos en la sección anterior, el truncamiento impacta más rápidamente en el cálculo de la distribución de trabajo. Las restricciones de recursos computacionales hacen que tengamos que limitarnos a tiempos y velocidades pequeños para el cálculo total de la distribución de trabajo. Los nuevos parámetros utilizados son $v = 5$, $\tau = 0.08$, $dW = 2$. Una vez calculadas la probabilidad inicial $P(m)$ y la probabilidad de transición $P(n|m)$ para los casos clásicos y cuánticos podemos obtener la distribución de trabajo $P(W)$, considerando que al igual que caso armónico el procedimiento es esencialmente el mismo. Procedemos a calcular $P(W)$

$$P^Q(W) = \sum_{n,m} P^Q(n|m)P^Q(m)\delta(W - \Delta E_\tau), \quad (4.15)$$

comenzando con la condición $\delta(W - (E_n(\tau) - E_m(0)))$. Para esto tomamos la diferencia de energías ΔE_τ que se muestran en Fig. 4.11 y cuyos tiempos de observación son $\tau = 0.0, 0.002, 0.004, \dots, 0.01$. Una vez obtenido ΔE_τ utilizamos la aproximación de la delta de dirac vista en el caso armónico

$$\delta(W - \Delta E_\tau) = \frac{f_\tau(W, \Delta E_\tau)}{\sum_{E_-}^{E_+} f_\tau(W, \Delta E_\tau) dW}, \quad (4.16)$$

Donde

$$f_\tau(W, \Delta E_\tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\xi}{\xi^2 + (W - \Delta E_\tau)} \right), \quad (4.17)$$

En la cual para este sistema $\xi = 2$, que aunque parece un valor grande considerando que $\xi = 0.1$ para el caso armónico esta elección se hizo con el fin de que la distribución fuese “visible” para el valor de $dW = 2$ como se explicó en la figura 3.12. El intervalo simétrico

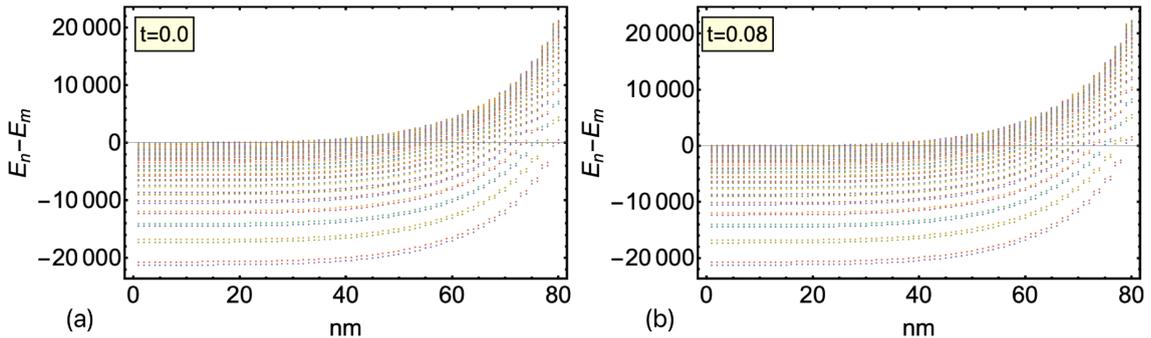


Figura 4.11: Diferencias de energía $E_n - E_m$, para dos diferentes tiempos para el oscilador cuártico.

de energía en el que que estará definido el trabajo W lo elegimos como la energía máxima

$E_+ = \text{Max}[E_n(0.08) - E_m(0.0)] = 23000$ y el mínimo $E_- = -23000$.

Ya contamos con todos los elementos necesarios para calcular $P(W)$, recordamos que el único cambio que experimenta $P(n|m)$ es que ahora se consideran todos los estados posibles con la energía inicial E_m como condiciones iniciales para el cálculo de $\dot{c}_n(t)$, y una vez calculado $\dot{c}_n(t)$ para todas las condiciones iniciales, obtenemos $P(n|m)$ y, por lo tanto, la distribución de trabajo que se muestra en la Fig. 4.12. A pesar de que la escala

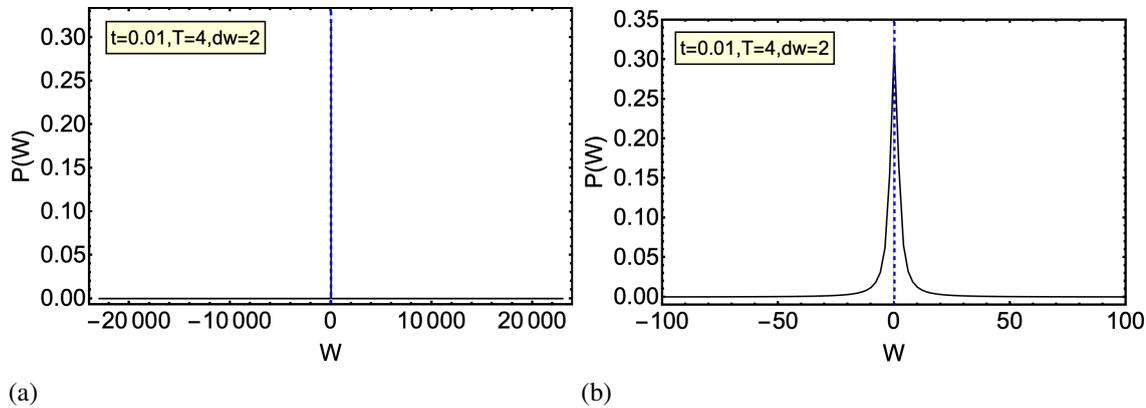


Figura 4.12: Distribución de trabajo cuántico $P(W)$ para el oscilador cuártico considerando el tiempo de *quench* $t = 0.01$, y en el cual se muestra la distribución tanto para toda la escala de trabajo así como un *zoom* para el intervalo de $W [-100, 100]$

de trabajo disponible es grande, la distribución $P(W)$ no se extiende de manera significativa por todo el rango de trabajo disponible, sino que se concentra principalmente en valores pequeños de W . Esto es evidente al comparar con el caso armónico, donde la distribución presenta picos más definidos. Por lo que la suavidad del pico en $P(W)$ se debe a la elección de dW , ya que al aumentar su tamaño perdimos parte de la resolución de la distribución. A pesar de esto, la distribución de trabajo todavía muestra pequeñas fluctuaciones tanto positivas como negativas, aunque sesgada hacia el lado positivo, y estas fluctuaciones contribuyen a que el promedio del trabajo sea mayor que cero. Esto se da porque en el proceso realizamos trabajo sobre el sistema para mantenerlo fuera de equilibrio, lo que resulta en una distribución de trabajo $P(W)$ que está desplazada hacia valores positivos indicando que el sistema ha ganado energía del entorno, lo cual es común en procesos irreversibles. La asimetría en la distribución es porque las probabilidades de realizar grandes cantidades de trabajo positivo son generalmente más altas que las de realizar el mismo trabajo negativo, lo que refleja la naturaleza de los procesos irreversibles, en donde hay una tendencia natural al aumento de la entropía. Además, las pequeñas diferencias de energía entre los estados iniciales y finales sugieren que, aunque el sistema está fuera del equilibrio, no se encuentra muy lejos de él. Estas pequeñas transiciones de energía mantienen al sistema cerca de su estado inicial de equilibrio. Una vez obtenida la distribución de trabajo podemos obtener el promedio del trabajo

$$\langle W \rangle = \sum_{W_i=E_-}^{E_+} P(W_i)W_i, \quad (4.18)$$

y con ello la diferencia de energía libre ΔF derivada la aproximación realizada en el sistema armónico dada por la ecuación siguiente.

$$\Delta F \approx \langle W \rangle - \beta\sigma^2(W)/2, \quad (4.19)$$

que depende del trabajo promedio $\langle W \rangle$ y la varianza $\sigma^2(W)$, y ver como ambas cantidades varían a lo largo del tiempo, como se muestra en 4.13. Vemos que el promedio del

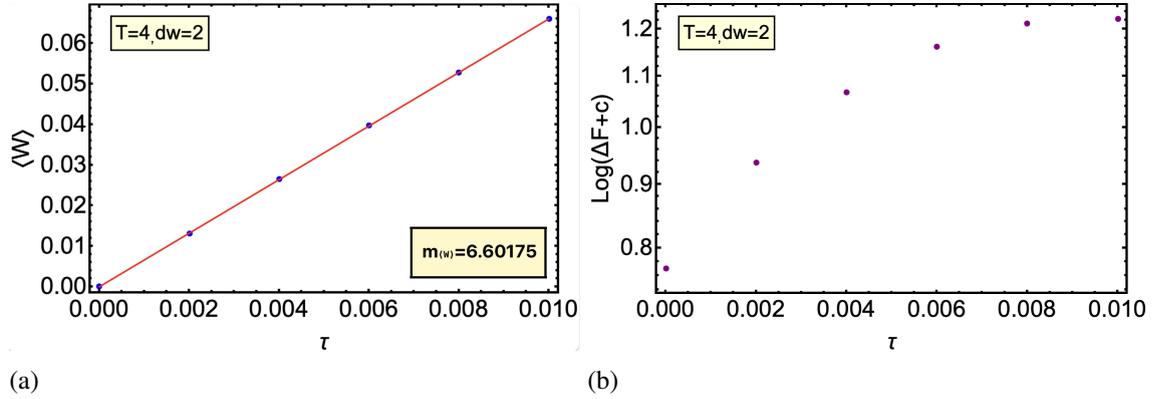
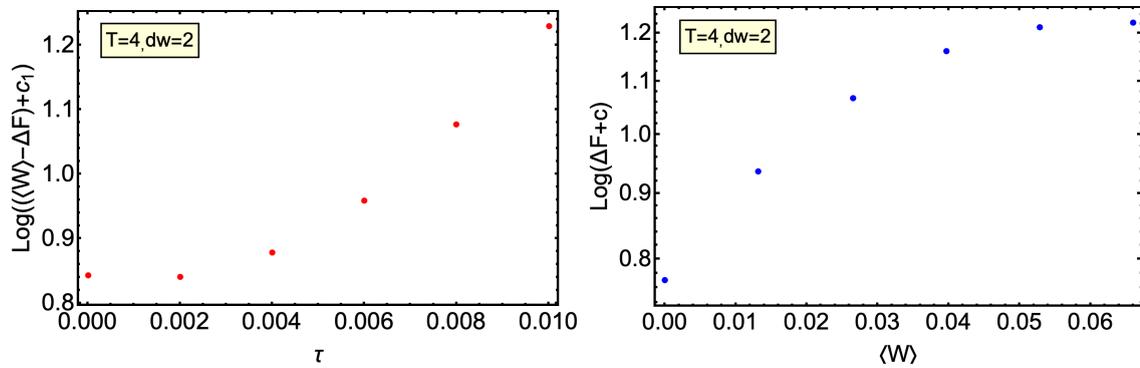


Figura 4.13: Promedio del trabajo en el caso cuántico para el oscilador cuártico $\langle W \rangle$ así como la diferencia de energía libre ΔF con respecto al tiempo τ en escala logarítmica para $c = 3648$.

trabajo $\langle W \rangle$ al inicio del proceso es muy cercano 0, y conforme pasa el tiempo y la energía se distribuye, aumentando el promedio del trabajo de forma lineal, lo que es muy parecido al promedio de trabajo cuántico armónico y con la diferencia de que el crecimiento del sistema armónico es mayor que el cuártico pues sus pendientes son $m_{\Delta F_Q} = 18.451$ y $m_{\langle W \rangle} = 6.60175$ respectivamente, lo que resulta natural en virtud de que el potencial cuártico, conecta regiones de energía mayores más rápido que el armónico. Para trabajar con los valores que contengan ΔF hicimos un ajuste logarítmico de la forma $\text{Log}(Y + (\text{Shift}))$, donde el *Shift* es un desplazamiento de Y y que fue necesario para evitar problemas de signo. Teniendo en cuenta esto, el cambio en la energía libre ΔF aumenta con el tiempo. En los primeros momentos, parece aumentar de forma lineal, pero alrededor de $\tau = 0.06$ comienza a curvarse. Esta curvatura se debe a problemas de truncamiento, algo que también se observa en el caso cuántico del oscilador armónico y que se discutirá con más detalle en la sección de resultados. Es importante destacar que se cumple la segunda ley de la termodinámica. Esto es evidente al observar las gráficas 4.13, donde para cada τ se cumple que $\langle W \rangle \geq \Delta F$. Las siguientes cantidades que podemos analizar son $\langle W \rangle - \Delta F$ así como $\langle W \rangle$ vs ΔF dadas en la figura 4.14 la diferencia del promedio del trabajo y la energía libre es muy grande indicando que, a pesar de las grandes fluctuaciones y las transiciones significativas de energía, el sistema todavía cumple con la segunda ley de la termodinámica. Así mismo se puede ver también en la Fig. 4.14 ΔF vs $\langle W \rangle$ que muestra cómo varía ΔF con respecto al trabajo realizado en el sistema durante el proceso, en el cual se ve que en los primeros tiempos aumenta de forma lineal respecto a $\langle W \rangle$ y después comienza a curvarse, por lo que de igual forma esta curva en los tiempos finales puede deberse a problemas relacionados con la pérdida de información debido al truncamiento.



(a) (b)

Figura 4.14: Evolución temporal de $\langle W \rangle - \Delta F$ y cambio de ΔF respecto a $\langle W \rangle$ en escala logarítmica para el oscilador cuártico cuántico. Para $c_1 = -3646$ y $c_1 = 3648$.

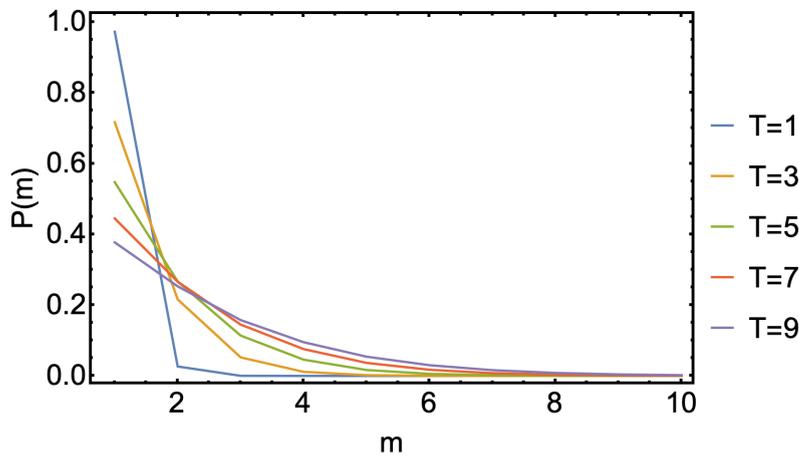
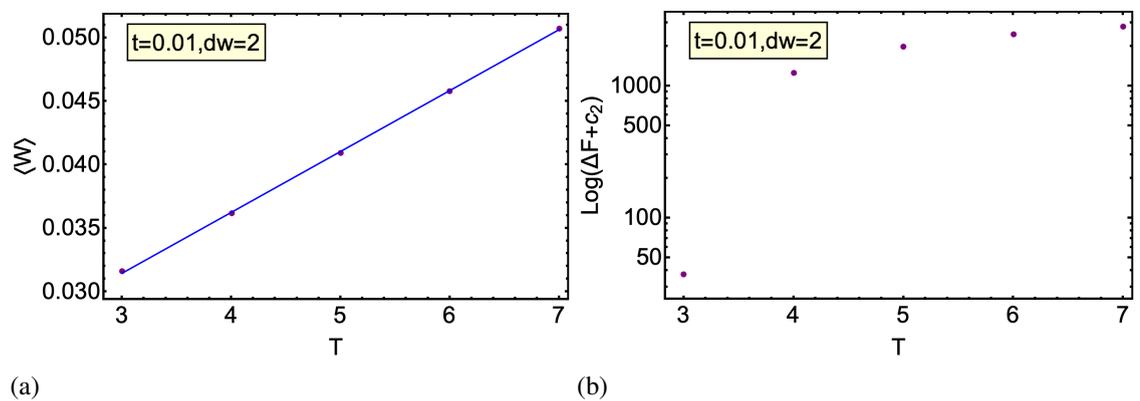


Figura 4.15: Probabilidad inicial en función de los niveles energéticos m del oscilador cuártico, para un conjunto de temperaturas muestra.



(a) (b)

Figura 4.16: (a) Trabajo promedio $\langle W \rangle$. (b) Diferencia de energía libre ΔF en escala logarítmica en función de la temperatura T para el oscilador cuártico con $c_2 = 4900$.

Ahora vamos a proceder a calcular las mismas cantidades mostradas en las figuras 4.14

y 4.14 pero con respecto a diferentes temperaturas, en este caso hemos elegido cinco temperaturas $T = 3, 4, \dots, 7$, y como hemos visto el primer paso es definir una nueva distribución inicial $P(m)$. Esta distribución térmica inicial se muestra en 4.15, en la cual solo se ha considerado $nm = 80$ para observar los detalles de las distribuciones, y en las cuales se aprecia que conforme se aumenta la temperatura la distribución de energías también se amplía, ya que hay más estados disponibles para el sistema. Ahora vamos a fijar un tiempo para el calculo de $P(W)$ que en este caso será $\tau = 0.01$ y hacemos el mismo procedimiento para calcular tanto $\langle W \rangle$ como ΔF Fig. 4.16. Al observar el comportamiento de $\langle W \rangle$ y ΔF con respecto a la temperatura T en la Fig. 4.14, notamos que el promedio de trabajo aumenta de manera lineal con la temperatura. Esto se debe a que a medida que la temperatura aumenta, la cantidad de energía térmica disponible en el sistema también aumenta, lo que permite que el sistema realice más trabajo en promedio. Por otra parte, como se ve en la Fig. 4.17, a medida que la temperatura aumenta, la di-

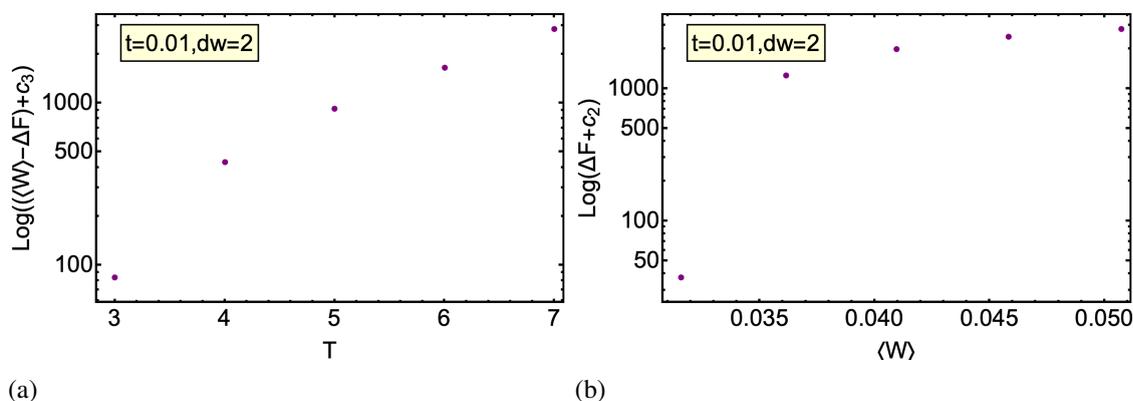


Figura 4.17: Relación entre la diferencia de energía libre y el trabajo para distintas temperaturas en escala logarítmica para el oscilador cuártico cuántico. En (a) vemos $\langle W \rangle - \Delta F$ donde $c_3 = -2000$. En (b) vemos la relación ΔF vs $\langle W \rangle$ con $c_2 = 4900$.

ferencia entre $\langle W \rangle$ y ΔF también aumenta alejando al sistema del equilibrio en el que se encontraba inicialmente debido a una mayor variabilidad en las energías del sistema. Mientras que en la gráfica de ΔF vs $\langle W \rangle$ vemos que las temperaturas bajas muestran un crecimiento más pronunciado de la energía libre, y este crecimiento se va haciendo lento conforme las temperaturas son más altas, esto se debe a que a medida que se aumenta la temperatura, se necesita más trabajo para lograr el mismo cambio de energía libre, indicando que posiblemente que la eficiencia del proceso puede ser alta en temperaturas bajas y disminuir conforme la temperatura aumenta.

Dados estos resultados podemos decir que la diferencia principal entre el caso armónico y el cuártico es la probabilidad de alcanzar energías más grandes de forma más rápido

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas.

Hemos realizado un análisis de las distribuciones de trabajo clásico y cuántico en el oscilador armónico impulsado lejos del equilibrio en un proceso tipo *quench* en el que se cambia el potencial de forma lineal, con el objetivo de comparar los resultados cuánticos y clásicos cómo se discute a continuación, inspirado en la Ref. [12]. Para el oscilador armónico encontramos como se ve en Fig. 5.1 una correspondencia entre los resultados clásicos y cuánticos, sin embargo, se advierte que si se quiere explorar la probabilidad de transición con energías muy altas o tiempos largos se debe garantizar la convergencia cuántica para evitar problemas. Una observación interesante es que en 5.1 se observa la presencia de colas de distribución el cuál es un efecto meramente cuántico conocido como efecto túnel haciendo que el sistema se encuentre en regiones de energía clásicamente prohibidas [12] como se evidenció en la sección de la discusión sobre la probabilidad de transición clásica, donde se observa que antes de alcanzar la energía crítica que es la energía inicial, no hay probabilidades de que el sistema tenga transición de energía.

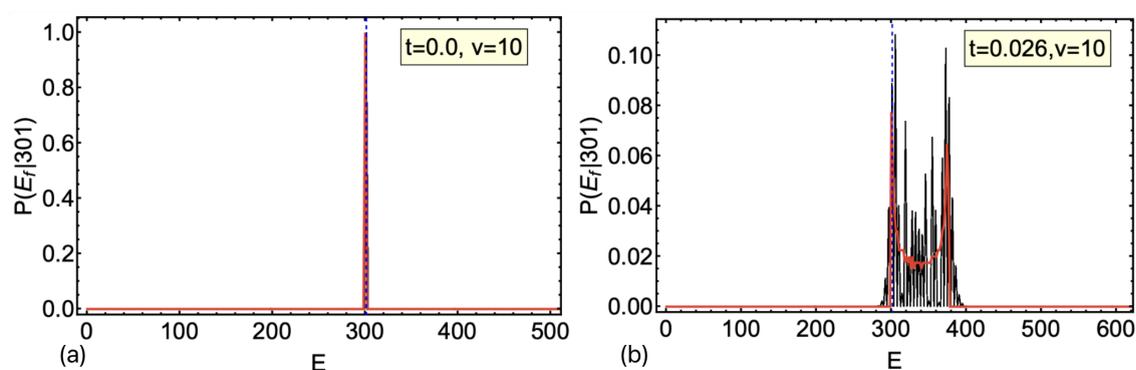


Figura 5.1: Correspondencia clásico cuántica para la probabilidad de transición del oscilador armónico, para dos diferentes tiempos $\tau = 0.0$ y $\tau = 0.1$ con la condición inicial $c_0 = 301$ equivalente al nivel $m = 150$ y cuya condición inicial esta representada por líneas puntadas azules.

En cuanto a la distribución de trabajo y las cantidades termodinámicas, se observó que la elección cuidadosa de parámetros como el intervalo de energía $[E_-, E_+]$, la diferencia

entre intervalos de energía dE y el número de intervalos nE es crucial para lograr una correspondencia adecuada entre los resultados clásicos y cuánticos. aunque para el caso armónico la elección correcta de $[E_-, E_+]$ basta para tener una correspondencia en cuanto a la probabilidad de transición se refiere, las pequeñas diferencias que a simple vista no se ven resultan significativas a la hora de calcular la distribución de trabajo clásica, lo que a su vez afecta las cantidades termodinámicas como $\langle W \rangle$, ΔF y las fluctuaciones. También fue posible observar que tanto el trabajo como la energía libre y las fluctuaciones aumentan con el tiempo [5.2]. Esto se refleja en un aumento en el trabajo promedio, ya que durante el *quench* se utiliza trabajo para cambiar los parámetros del sistema, lo cual genera “calor” a medida que la energía inicial se redistribuye en el espectro final de estados energéticos. aunque el proceso es adiabático en el sentido termodinámico (no hay intercambio de calor con el entorno) dentro del sistema ocurre una pérdida de información. Esta pérdida de información se manifiesta como una generación interna de calor, que es la fuente de irreversibilidad. Cómo se vio, la elección de temperaturas bajas no sólo nos garantiza

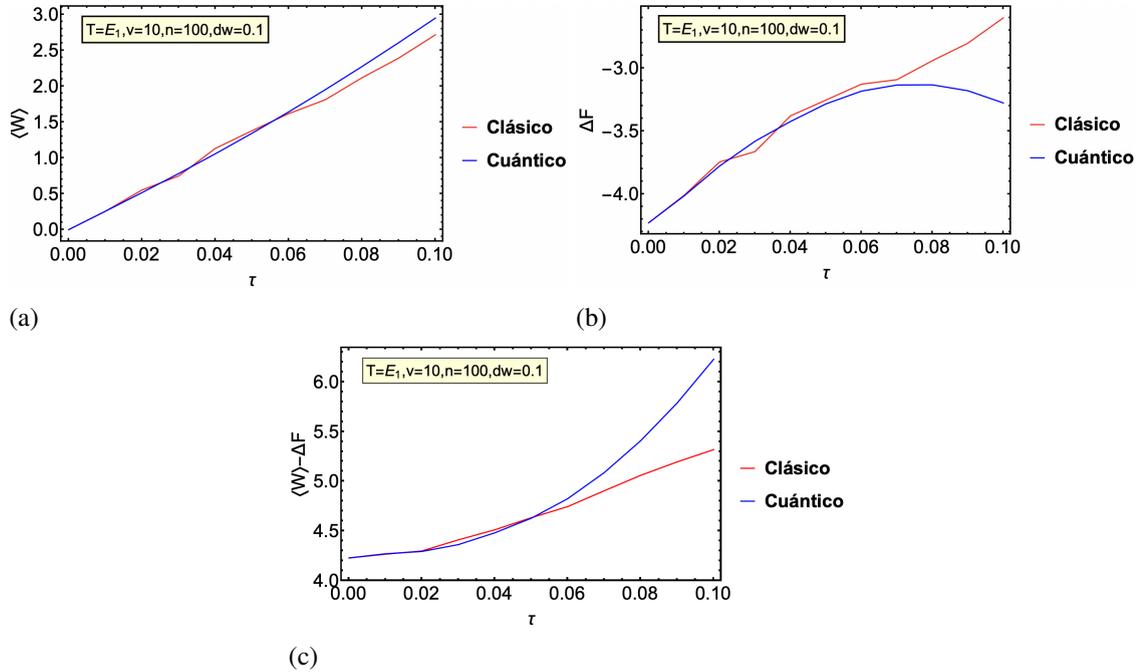


Figura 5.2: Comparación clásico-cuántica del oscilador armónico del trabajo promedio $\langle W \rangle$, la diferencia de energía libre y las fluctuaciones $\langle W \rangle - \Delta F$ respecto al tiempo τ .

la convergencia en la distribución inicial y hace más eficiente el proceso al disminuir la diferencia de energía libre sino también la convergencia en los resultados cuánticos ya que como se ve en la Fig. [5.3] si se eligen temperaturas más altas el sistema clásico no presenta problemas pues la energía libre siempre es negativa lo que implica que el sistema está continuamente recibiendo energía por medio del parámetro λ para mantenerse en su estado fuera del equilibrio, evitando que ΔF se vuelva positivo. A nivel termodinámico el tunelaje entre energías que está ausente en el caso clásico no impacta en la energía libre disponible y en la Fig. [5.2] se exhibe esta correspondencia. Las desviaciones que aparecen a tiempos de *quench* grandes se deben al problema del truncamiento, que en el caso de la energía libre es más fácil de detectar debido a que su cálculo implica una exponencial que

magnifica los errores numéricos. Este problema también se identifica mirando [5.2](#) para

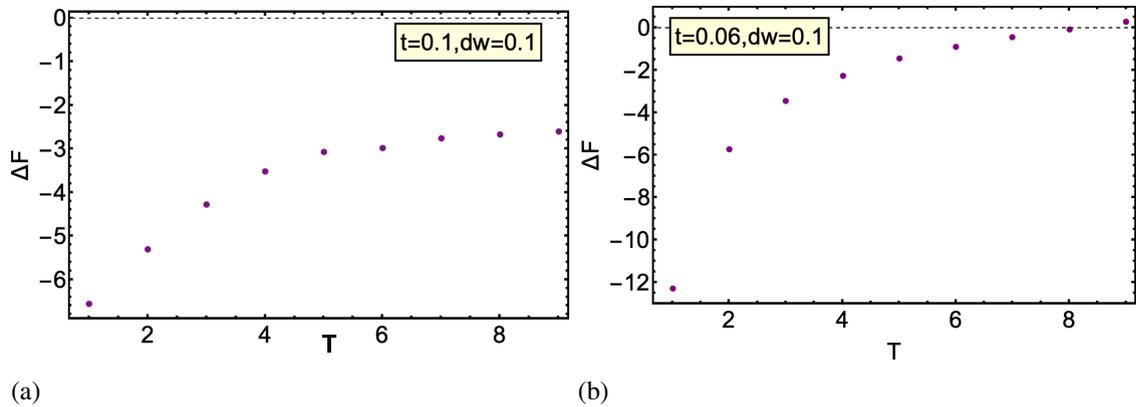


Figura 5.3: Comparación clásica y cuántica de ΔF vs T respectivamente.

tiempos mayores a $\tau = 0.06$ vemos que hay una clara separación de los resultados clásicos y cuánticos producto de la distribución de la energía hacia energías no disponibles, lo que resulta en pérdidas de información por errores numéricos.

A diferencia del caso armónico donde se presentó un análisis exhaustivo de la distribución de trabajo, en el caso cuántico esto no fue posible debido a las limitaciones computacionales, sin embargo el trabajo hecho entorno al oscilador cuántico nos brinda un acercamiento a sistemas más complejos con comportamientos no lineales en la dinámica, en contraste con el oscilador armónico. Además aunque no se pudo obtener información importante de la correspondencia en la distribución de trabajo si fue posible realizar una comparación clásico-cuántica con la probabilidad de transición [5.4](#). En ella comparamos el tiempo

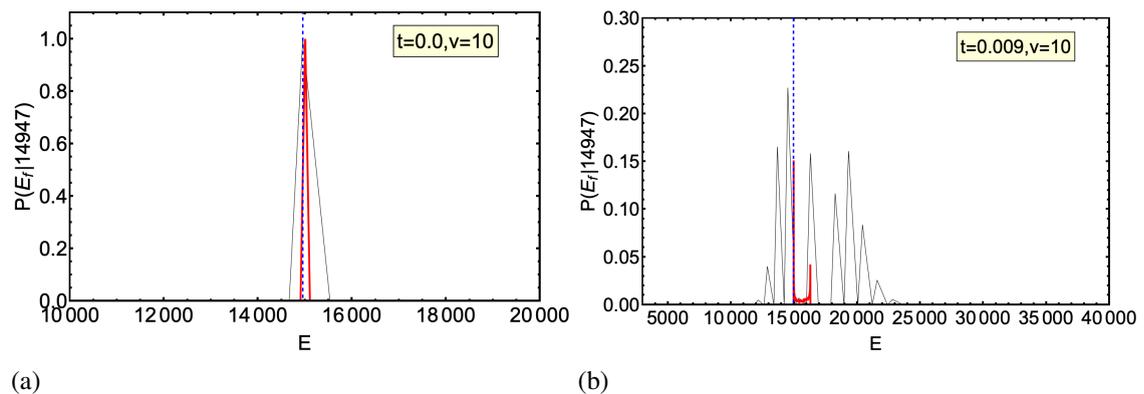


Figura 5.4: Correspondencia clásico cuántica para la probabilidad de transición del oscilador cuántico, para dos diferentes tiempos $\tau = 0.0$ y $\tau = 0.009$ y cuya condición inicial (representada en líneas punteadas azules).

inicial y un tiempo posterior muy pequeño, y lo primero que resaltar la vista son las dimensiones de cada una de las transiciones, ya que vemos que el cuántico abarca un rango más amplio de valores energéticos respecto al clásico. Esto se debe porque a diferencia del oscilador armónico donde los niveles de energía están equidistantemente espaciados, resultando en transiciones energéticas que, en promedio, se distribuyen uniformemente

tanto en el régimen clásico como en el cuántico, en un oscilador cuártico, los niveles de energía no están espaciados uniformemente, ya que a medida que aumenta la energía, la separación entre los niveles energéticos también aumenta, lo que lleva a que la distribución cuántica abarque un rango de energía mayor que la clásica porque las transiciones energéticas en el régimen cuántico pueden implicar grandes saltos entre niveles energéticos debido a la no uniformidad en la separación de estos niveles. Y por tanto el comportamiento observado en la Fig. 5.4 es una consecuencia directa de la estructura no uniforme de los niveles energéticos en el oscilador cuártico. Este resultado genera dudas sobre algunos aspectos de la metodología utilizada en la Ref. [12], ya que la correspondencia que el autor establece está formulada en términos de los niveles energéticos y no de la energía, lo cual hace que el problema que nosotros identificamos no sea evidente en la Ref. [12], ya que el autor no otorga detalles al respecto. Además, aunque el artículo menciona las distribuciones de trabajo, no presenta estos cálculos explícitamente, centrándose en cambio en la correspondencia clásico-cuántica de las probabilidades de transición. Esto ha sido señalado también por la Ref. [23].

5.1 Perspectivas.

Se pueden obtener resultados más precisos ajustando el truncamiento del sistema cuántico acorde con los tiempos del *quench* y temperaturas para el caso del oscilador cuártico. Este análisis nos abre un panorama más amplio para trabajar con otro tipo de sistemas, como por ejemplo sistemas cuánticos que tengan un espacio de Hilbert acotado para evitar el problema de la convergencia [52], o que han sido poco explorados, tal es el caso de sistemas caóticos [53], ya que tanto el oscilador cuártico como el armónico, antes de la evoución fuera de equilibrio son sistemas integrables, por lo que se puede seguir con facilidad la evolución de la fase acumulada, y esto no sería el caso de un sistema caótico, dónde los niveles de energía pueden cruzarse. Además este tipo de sistemas son observados en un áreas muy amplias, desde las matemáticas, circuitos electrónicos, o el comportamiento del cuerpo humano [54], y por tanto caracterizarlos adecuadamente nos permite encontrar herramientas que permitan su uso, ya que actualmente uno de los usos más comunes de los sistemas caóticos esta en la ingeniería eléctrica y la informática en el de protocolos criptográficos que utilizan la dinámica de los sistemas caóticos [55, 56]. Otro tipo de sistemas que se puede explorar son los sistemas que presentan transiciones de fase cuánticas, las cuales son cambios abruptos en el comportamiento del estado base de un sistema cuántico al variar un parámetro del sistema a temperatura cero [57]. Ya que han habido acercamientos a este tipo de sistemas en donde se ha encontrado que el análisis de las distribuciones de trabajo brindan información acerca de las características distintivas asociadas estas transiciones [58].

Apéndice A. Convergencia de la distribución.

A lo largo de este trabajo hemos visto que los sistemas cuánticos presentan algunos problemas que el caso clásico no. Pues en el caso clásico la base de Fock no tiene un papel relevante salvo en la obtención de las energías a partir de las cuales se obtendrá la comparación clásico-cuántica. Estos problemas de la base están relacionados a que el espacio de Hilbert del oscilador armónico no está acotado [59]. Este truncamiento fue necesario para realizar los cálculos de manera numérica, pero debido a esto se puede perder información del sistema ya que se está limitando la cantidad de estados cuánticos posibles que pueden contribuir a la evolución del sistema. Esto se ilustra en la Fig. 5.2. A tiempos cortos, la limitación no es tan evidente, ya que los estados cuánticos pueden no haber tenido suficiente tiempo para evolucionar y distribuirse por los niveles de energía por lo que los resultados convergen numéricamente. Sin embargo, a medida que el tiempo avanza, los estados cuánticos comienzan ocupar los niveles de energía disponibles por lo que algunos de estos niveles de energía pueden ya no estar incluidos en el cálculo debido al truncamiento, pues se hallan más allá del espacio de Hilbert considerado. En consecuencia, esto produce discrepancias entre los resultados cuánticos y clásicos conforme el tiempo del *quench* avanza. Este problema se puede solucionar si se aumenta el truncamiento, como se ve en la figura A.2, en la cual bajos los mismos parámetros utilizados en la figura anterior vemos que el sistema cuántico comienza a corresponder mucho más con el caso clásico y sobre todo no hay una distribución hacia valores no disponibles esto por que al aumentar el truncamiento se le está permitiendo al sistema que más niveles de energía estén disponibles lo que hace que las distribuciones clásicas y cuánticas se asemejen más.

APÉNDICE A. CONVERGENCIA DE LA DISTRIBUCIÓN.

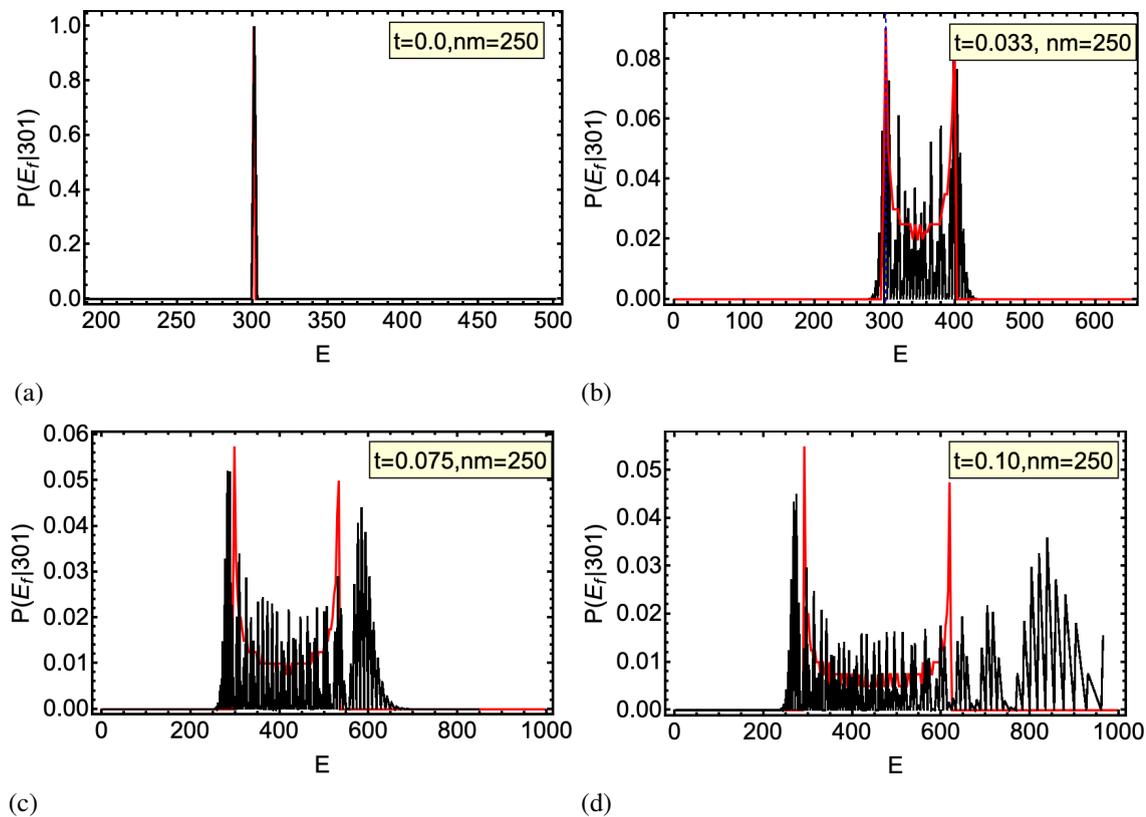


Figura A.1: Comparación clásico-cuántica de la probabilidad de transición para el oscilador armónico para un truncamiento de $nm = 250$.

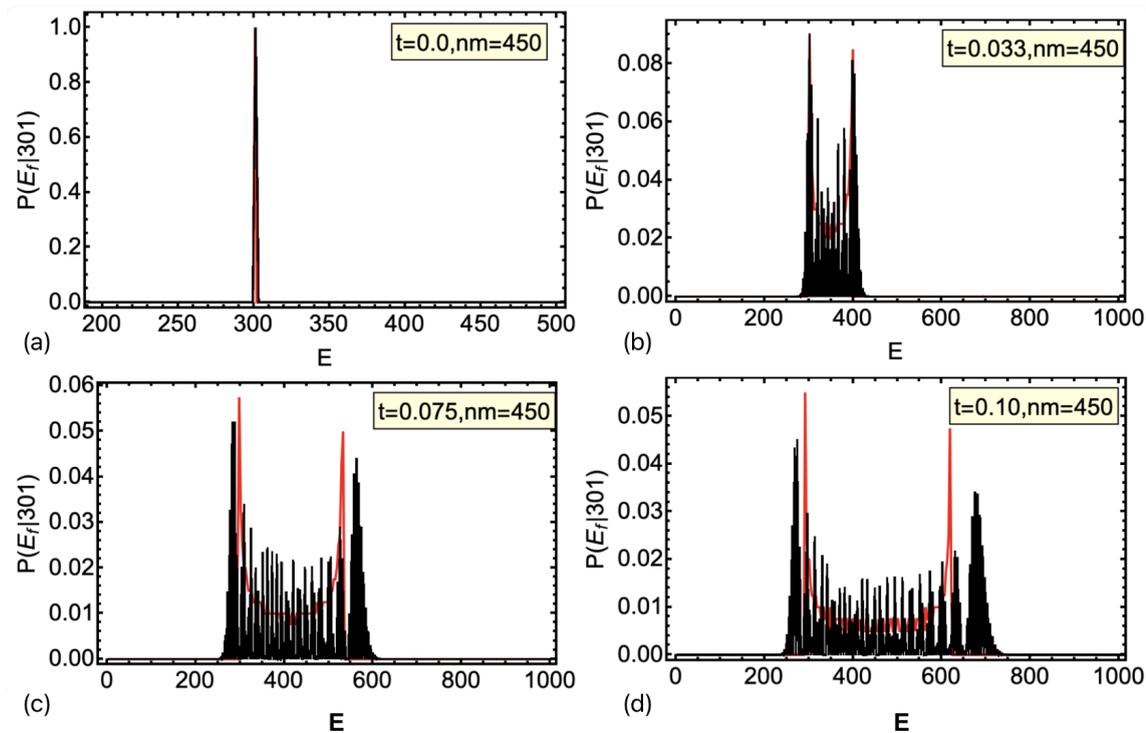


Figura A.2: Comparación clásico-cuántica de la probabilidad de transición para el oscilador armónico para un truncamiento de $nm = 450$.

A pesar de que al aumentar el tamaño de la base, la precisión de los resultados mejora y precio a pagar es el costo computacional, lo que cobra mayor importancia si se considera que aparte de la probabilidad de transición se debe calcular también la distribución de trabajo que requiere de aún más recursos computacionales, por lo que tenemos que conformarnos por ahora con los truncamientos mencionados en los cálculos, ya que brindan una aproximación decente si consideramos tiempos cortos.

Bibliografía

- [1] L. García-Colín Scherer, *Termodinámica de Procesos Irreversibles* (Editorial UAMI, México, 1990).
- [2] Callen and H. B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, New York, USA, 1985).
- [3] U. Seifert, [Reports on Progress in Physics **75**, 126001 \(2012\)](#).
- [4] S. R. Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, dover ed. ed. (Dover Publications, New York, 1984).
- [5] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd ed. (Addison-Wesley, San Francisco, 2002).
- [6] M. W. Zemansky and R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, 6th ed. (McGraw-Hill Inc. US, 1997).
- [7] M. Campisi, H. Peter, and P. Talkner, [Rev. Mod. Phys **83**, 771 \(2011\)](#).
- [8] B. F. and C. L. A. et al., *Thermodynamics in the Quantum Regime*, 6th ed. (Springer, Switzerland, 2018).
- [9] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, *Quantum Thermodynamics: Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems*, 2nd ed., Lecture Notes in Physics, Vol. 784 (Springer, 2009).
- [10] H. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, 1st ed. (Oxford University Press, New York, 2018).
- [11] J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Pearson Education India, 2013).
- [12] C. Jarzynski, H. T. Quan, and S. Rahav, [Phys. Rev. X. **5**, 031038 \(2015\)](#).
- [13] M. Castagnino and O. Lombardi, [Chaos, Solitons and Fractals **28**, 17 \(2005\)](#).
- [14] D. J. Evans, D. J. Searles, and S. R. Williams, *Fundamentals of Classical Statistical Thermodynamics: Dissipation, Relaxation, and Fluctuation Theorems* (Vch Pub, New York, USA, 2016).
- [15] G. A. Martynov, [Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences **55**, 611–614 \(2017\)](#).

BIBLIOGRAFÍA

- [16] A. Auerbach, *Interacting Electrons and Quantum Magnetism* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [17] P. Talkner and P. Hänggi, [Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **40**, F569 \(2007\).](#)
- [18] B. P. Venkatesh, G. Watanabe, and P. Talkner, [New Journal of Physics **17**, 075018 \(2015\).](#)
- [19] M. G. Díaz, G. Guarnieri, and M. Paternostro, [Entropy **22**, 1223 \(2020\).](#)
- [20] R. P. Feynman and A. R. Hobbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, emended edition ed. (McGraw-Hill, New York, USA, 1965).
- [21] O. Lombardi and M. Castagnino, [Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics **39**, 380 \(2008\).](#)
- [22] W. Heisenberg, [Physics Today **11**, 14 \(1958\).](#)
- [23] M. H. Engel, [Phys. Rev. E. **102** \(2020\).](#)
- [24] W. Rudin, *Functional Analysis*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, USA, 1991).
- [25] M. H. DeGroot and M. J. Schervish, *Probability and Statistics* (Addison-Wesley, Friburgo, Alemania, 1989).
- [26] T.-Y. Wu, [International Journal of Theoretical Physics **14** \(1975\), 10.1007/BF01807856.](#)
- [27] R. Klages, W. Just, and C. Jarzynski, *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems* (Wiley-VCH, 2013).
- [28] C. Jarzynski, [Phys Rev E **56**, 5018 \(1997\).](#)
- [29] C. Jarzynski, [Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 \(1997\).](#)
- [30] B. Carlos, L. Jan, and F. Ritort, [Physics Today **58**, 43 \(2005\).](#)
- [31] H. B. Callen and T. A. Welton, [Phys.Rev. **83**, 34 \(1951\).](#)
- [32] E. M. Sevick, R. Prabhakar, S. R. Williams, and D. J. Searles, *Annual Review of Physical Chemistry* **59**, 1 (2007).
- [33] J. L. y S. Dumont y S.B. Smith y I. Tinoco Jr. y C. Bustamante, [Science **296**, 1832 \(2002\).](#)
- [34] J. M. Hugueta, C. V. Bizarro, N. Forns, S. B. Smith, C. Bustamante, and F. Ritort, [Proceedings of the National Academy of Sciences \(PNAS\) **107**, 15431 \(2010\).](#)
- [35] Y. Kantor and M. Kardar, [Phys. Rev. E **84**, 031133 \(2011\).](#)
- [36] G. E. Crooks, [Phys. Rev. E **60**, 2721 \(1999\).](#)
- [37] W. Cheng, W. Liu, Z. Niu, C.-K. Duan, X. Rong, and J. Du, [Phys. Rev. A **109**, L020401 \(2024\).](#)
- [38] W. Cheng and e. a. Wenquan Liu, [Phys. Rev. A **109**, 1223 \(2024\).](#)

- [39] J. I. J. Aquino, [Phys. Rev. E **82**, 05118 \(2010\)](#).
- [40] B. B. Wei, [Phys. Rev. E **97**, 012114 \(2018\)](#).
- [41] H. Tajima and K. Funo, [Phys. Rev. Lett **127**, 190604 \(2021\)](#).
- [42] R. T. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*, 2nd ed. (Pearson, Friburgo, Alemania, 2006).
- [43] A. Mitra, [Annual Review of Condensed Matter Physics **9**, 245 \(2018\)](#).
- [44] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger, [Rev. Mod. Phys. **80**, 885 \(2008\)](#).
- [45] G. Cicogna and G. Gaeta, *Symmetry and Perturbation Theory in Nonlinear Dynamics* (Springer, Roma, Italy, 1999).
- [46] S. M. Ross, *Introduction to Probability Models*, 11th ed. (Elsevier, LA California, USA, 2010).
- [47] R. Pathria and P. Beale, *Statistical Mechanics*, 3rd ed. (Elsevier, Oxford, UK, 1996).
- [48] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*, 7th ed. (ELSEVIER, 2012).
- [49] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, 1st ed. (Oxford University Press, New York, 1987).
- [50] C. Jarzynski, [Phys. Rev. E. **73** \(2006\)](#).
- [51] C. Dellago and G. Hummer, [Entropy **16** \(2014\)](#).
- [52] I. L. C. Michael A. Nielsen, *Quantum Computation and Quantum Information*, 10th ed. (Cambridge University Press, 2010).
- [53] S. Rosmej and M. Heerwagen, [Physical Review E **105**, 054147 \(2022\)](#).
- [54] M. Esposito, U. Harbola, and S. Mukamel, [Physica A **550**, 124072 \(2020\)](#).
- [55] L. Kocarev and S. Lian, *Chaos-Based Cryptography - Theory, Algorithms and Applications*, 2011th ed. (Springer, Berlin, Germany, 2011).
- [56] F. Özkaynak, [Nonlinear Dynamics **92**, 305–315 \(2018\)](#).
- [57] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Connecticut, USA, 2011).
- [58] Z. N. H. Zhang, Y. Qian and Q. Wang, [Phys. Rev. E. **106**, 10 \(2023\)](#).
- [59] M. Bastarrachea and J. Hirsch, [Rev. Mex. Fis. **57**, 69 \(2011\)](#).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00148

Matricula: 2221801192

Relaciones de fluctuación de trabajo en osciladores clásicos y cuánticos.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas del día 28 del mes de noviembre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ADRIAN MAURICIO ESCOBAR RUIZ
- DR. RICARDO ROMAN ANCHEYTA
- DR. MIGUEL ANGEL BASTARRACHEA MAGNANI

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: KARINA SWAMI RODRIGUEZ VIGIL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



KARINA SWAMI RODRIGUEZ VIGIL
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. ADRIAN MAURICIO ESCOBAR RUIZ

VOCAL

DR. RICARDO ROMAN ANCHEYTA

SECRETARIO

DR. MIGUEL ANGEL BASTARRACHEA
MAGNANI