



**NOTAS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN EN  
RELACIONES CUÁNTICAS DE FLUCTUACIÓN  
EN SISTEMAS RADIACIÓN-MATERIA**

**Autor:**

Karina Swami Rodríguez Vigil

**Asesor :**

Dr. Miguel Angel Bastarrachea Magnani

**Servicio Social**

15 de marzo al 15 de septiembre 2021

**Departamento de Física**  
**Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**

# Índice

<b>1. Resumen</b>	<b>3</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>3. Termodinámica clásica</b>	<b>4</b>
<b>4. Termodinámica de procesos irreversibles</b>	<b>5</b>
4.1. Teoremas de fluctuación FT clásicos . . . . .	7
4.1.1. FT de Jarzynski . . . . .	8
4.1.2. FT de Crooks . . . . .	9
<b>5. Sistemas cuánticos cerrados y abiertos</b>	<b>11</b>
5.1. Dinámica de sistemas abiertos . . . . .	12
5.2. La ecuación de Liouville-von Neumann . . . . .	13
5.3. Entropías cuánticas . . . . .	15
5.4. Ecuación Maestra . . . . .	17
5.5. Producción de entropía en sistemas cuánticos . . . . .	19
5.6. Modelo de colisiones . . . . .	20
<b>6. Calor, trabajo y teoremas de fluctuación cuánticos</b>	<b>21</b>
6.1. El problema de la medición cuántica . . . . .	22
6.2. Trabajo cuántico con esquema de TPM . . . . .	22
6.3. Teoremas de fluctuación cuánticos . . . . .	23
6.4. Otros Esquemas de medición y sus limitantes . . . . .	26
6.4.1. Operador de trabajo . . . . .	27
6.4.2. POVM según el estado inicial . . . . .	28
6.4.3. Medidas colectivas . . . . .	28
<b>7. Conclusiones: hacia teoremas de fluctuación en sistemas átomo-campo</b>	<b>29</b>

# 1. Resumen

El desarrollo experimental en la manipulación de sistemas cuánticos interactuantes ha motivado una nueva revisión de las leyes de la termodinámica. Uno de los objetivos es ofrecer análogos termodinámicos cuánticos que tomen en cuenta las interacciones fuertes entre un sistema y sus alrededores. Ejemplos son los conceptos de equilibrio, calor, trabajo, etc. En este contexto los teoremas de fluctuación de trabajo, tanto clásicos como cuánticos, se vuelven de vital importancia pues nos brindan una forma de relacionar los promedios de propiedades termodinámicas entre estados de equilibrio (o fuera de equilibrio). En este trabajo se pretende esclarecer la importancia de los teoremas de fluctuación para tratar sistemas cuánticos interactuantes con el fin de interesar al lector en este campo vanguardista de la física.

# 2. Introducción

Por un lado, la termodinámica clásica se ha encargado de brindar una descripción de los sistemas macroscópicos en equilibrio a través del concepto de macroestado. Por el otro, la física estadística nos permite ligar el comportamiento microscópico con el macroscópico, utilizando la idea de *ensemble* o un conjunto de sistemas termodinámicos de características similares. Podemos realizar un análisis estadístico de dicho conjunto a partir de la densidad de probabilidad de que un sistema se encuentre en un microestado específico. Un macroestado entonces estará dado por una distribución de probabilidad sobre un conjunto dado de microestados y así el macroestado (de equilibrio) será resultado de pasar por los diferentes microestados accesibles al sistema a lo largo de las variaciones o fluctuaciones de las cantidades termodinámicas

La conexión entre la termodinámica y la física estadística se puede observar también en una cantidad conocida como la entropía de Boltzman

$$S = k_B \log W$$

que es una magnitud que mide el número de microestados  $W$  equivalentes para un mismo macroestado de un sistema y donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

La entropía es un concepto de suma importancia en este contexto porque nos permite formular de manera sencilla la segunda ley de la termodinámica, es decir, que "la cantidad de entropía en el universo solo tiende a incrementarse al pasar el tiempo"<sup>1</sup> [17]. Este principio está formulado originalmente para la termodinámica clásica en equilibrio, pero no para sistemas que se encuentran fuera del equilibrio. Una forma de reformularlo es en términos de los teoremas de fluctuación o FT por sus siglas en inglés *fluctuation theorems*. Estos tratan de 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, describiendo las fluctuaciones estadísticas de sistemas de muchas partículas. Con ello proporcionan expresiones que describen estados de no equilibrio [9].

Ahora bien, siendo la mecánica cuántica una descripción más fundamental que la clásica,

---

<sup>1</sup>Más adelante se ofrece una definición más precisa.

la cuestión es cómo extender estas ideas a una termodinámica cuántica, tomando en cuenta la interacción entre un sistema y su entorno. Esto es de vital importancia considerando que, para sistemas cuánticos pequeños, las fluctuaciones serán las que brinden la información termodinámica, pues resultan ser del mismo orden de magnitud que las cantidades termodinámicas promedio (valores esperados).

### 3. Termodinámica clásica

La termodinámica clásica estudia las relaciones entre distintas formas de energía en sistemas macroscópicos en equilibrio, tales como el calor, la energía interna, el trabajo, la energía libre, la entalpía, etc. [14]. Para la termodinámica es importante las ideas de reservorio (del francés *reservoir*) y la de baño térmico, ya que estos conceptos nos permiten, entre otras cosas, acercarnos a la idea de equilibrio termodinámico. El reservorio hace referencia a un sistema termodinámico que cede energía en forma de calor, trabajo o proporciona partículas pero que, al ser muy grande, se considera que su temperatura, volumen y potencial químico son, respectivamente, constantes; mientras que el baño térmico es un sistema cuya capacidad calorífica es tan grande que, cuando se halla en contacto con un sistema de prueba, no altera su temperatura, lo que constituye de forma ideal una reserva infinita de energía [17].

Si se modifica un sistema por medio de un proceso *cuasiestático* las variables macroscópicas estarán definidas en cada instante y por tanto los estados del sistema estarán cercanos al estado de equilibrio [17]. Esta descripción clásica y su aplicabilidad están acotadas por el límite termodinámico o macroscópico [14]:

$$\mathcal{N} \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{\mathcal{N}}{V} = \text{const.} \quad (1)$$

Éste se define como el límite en el que un sistema tiene muchas partículas y un gran volumen pero todas sus cantidades termodinámicas intensivas como la densidad de partículas, la presión y la temperatura se mantienen constantes y en relación entre sí [17]. En éste límite las fluctuaciones térmicas de las variables termodinámicas pueden ser despreciadas. La situación cambia cuando hablamos de sistemas pequeños, donde las fluctuaciones comienzan a ser relevantes [14].

El concepto clave en la termodinámica clásica, es el de equilibrio termodinámico, en donde las variables que describen el sistema pueden ser aproximadas a promedios que varían con el tiempo con fluctuaciones despreciables [17]. Bajo éste supuesto es posible definir las siguientes leyes que nos permiten describir las interacciones entre un sistema macroscópico y su entorno.

**Ley cero:** Para un sistema termodinámico, existe una temperatura empírica  $T$  tal que dos sistemas están en equilibrio térmico si sus temperaturas son iguales [18].

**Primera Ley:** Para un sistema que sufre un proceso, el cambio en la energía interna  $dU$  tiene dos contribuciones las cuales caracterizan el proceso. La primera es el trabajo  $W$ , relacionado con el intercambio de energía mecánica, y la otra contribución es debida al calor relacionado con un intercambio de energía no mecánica [8].

$$dU = Q - W.$$

**Segunda ley:** La entropía de un sistema aislado siempre aumentará o permanecerá igual después de cualquier proceso cíclico o espontáneo que ocurra dentro del sistema. Esto se expresa como  $S \geq 0$  [15].

**Tercera Ley:** Es imposible por cualquier procedimiento alcanzar  $T = 0$  en un número finito de pasos. [17] Es decir al llegar al 0 absoluto los procesos de los sistemas físicos se detienen

A estas leyes se les puede agregar una última ley llamada ley -1 la cual nos dice que: “Todo sistema macroscópico va a tender hacia un estado de equilibrio en un tiempo finito y en consecuencia, hay una flecha en el tiempo que permite que un estado de no equilibrio evolucione a un estado de equilibrio.” [7].

Ya establecidas las leyes de la termodinámica, ahora también podemos extenderla a procesos fuera de equilibrio, pues, de hecho, estos son los más comunes en la naturaleza. Además, en sistemas pequeños las fluctuaciones llevarán a los sistemas a estados fuera de equilibrio. Una característica de estos procesos es la irreversibilidad, es decir no es posible efectuar un proceso de un estado inicial a uno final y del final al inicial [17]. La segunda ley de la termodinámica nos dice que la entropía del universo tiende a incrementarse con el tiempo o quedarse igual. ¿Sigue esto siendo válido para sistemas fuera de equilibrio? Esta cuestión será aclarada más adelante, pero por ahora basta entender que la cantidad que puede brindarnos información de los procesos irreversibles es la entropía.

## 4. Termodinámica de procesos irreversibles

Una transformación o proceso ocurre cuando alguno o algunos de los parámetros que caracterizan el sistema varían con el tiempo. De esta forma un proceso es irreversible si no se puede devolver tanto el sistema como el entorno a sus condiciones originales. Para tratar con los procesos irreversibles se asume que la termodinámica clásica sigue siendo válida localmente, es decir el sistema se divide en celdas a las cuales se le aplica termodinámica del equilibrio [18]. En estos procesos se estudia entonces una ecuación de balance [7].

$$dS = d_eS + d_iS \tag{2}$$

esta ecuación relaciona el cambio en la entropía del sistema en el tiempo con un cambio en el flujo externo  $d_eS$  y una contribución interna de entropía  $d_iS$ ; ésta última conocida como fuente de entropía o producción de entropía la cual es creada debido a fenómenos irreversibles que ocurren dentro del sistema. La contribución externa puede ser positiva o negativa, según la dirección del flujo de entropía con respecto a los alrededores, mientras que el termino fuente siempre es mayor que cero, y cero si el proceso fuese reversible

$$d_iS \geq 0. \tag{3}$$

Para ver por que  $d_i S$  es positivo consideramos un proceso donde el sistema recibe calor  $dQ$  y hace trabajo  $dW$ . El cambio en la energía interna, para un proceso irreversible es;

$$dU = dQ - dW_{irre}$$

lo cual es siempre válido por la primera ley de la termodinámica, mientras que para un proceso reversible el cambio en la energía es

$$dU = Td_i S - dW_{rev}.$$

Si hablamos de un ciclo termodinámico, el cambio en la energía entre el proceso reversible y el irreversible es igual, por lo que

$$dQ - dW_{irre} = Td_i S - dW_{rev}$$

y despejando el cambio en la entropía obtenemos

$$d_i S = \frac{dQ}{T} + \frac{1}{T}(W_{rev} - W_{irre}).$$

Si el proceso es irreversible, es claro que obtenemos menos trabajo que para un proceso reversible, esto porque el trabajo reversible es la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse cuando un sistema experimenta un proceso entre los estados inicial y final,  $W_{rev} - W_{irre} > 0$  y por tanto se llega a  $d_i S \geq 0$

Para un sistema macroscópico dentro de un volumen finito  $V$ , es posible reescribir la ecuación de balance en forma local realizando las siguientes definiciones [7]:

$$S = \int_V s dV$$

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} \vec{J} d\Omega$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma_V dV$$

donde  $s$  es la densidad de entropía por unidad de volumen,  $\vec{J}$  el flujo de entropía total que fluye a través de la superficie que encierra el volumen, y  $\sigma_V$  es la producción de entropía por unidad de volumen o la fuente de entropía. De esta forma y utilizando el teorema de Gauss es posible obtener una ecuación de continuidad

$$\int_V \left( \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} - \sigma_V \right) dV = 0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} + \sigma_V \quad (4)$$

donde el termino fuente  $\sigma_V$  debe satisfacer:

$$\sigma_V \geq 0 \quad (5)$$

Las ecuaciones (4) y (5) son las formas locales de (2) y (3), es decir la expresión matemática de la segunda ley de la termodinámica. La ecuación (4) es una ecuación de equilibrio para la densidad de entropía  $s$  [15], y tiene una formulación en términos de la producción de entropía  $\sigma$  como:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -J + \sigma. \quad (6)$$

#### 4.1. Teoremas de fluctuación FT clásicos

Los teoremas de fluctuación pueden considerarse como pistas modernas para resolver la paradoja Loschmidt, quien planteó una pregunta sobre los procesos irreversibles en la dinámica simétrica de inversión del tiempo. De acuerdo con Loschmidt la simetría de inversión del tiempo en la teoría cinética implicaría que la producción de entropía puede ser negativa contradiciendo así la segunda ley de la termodinámica [10]. Es decir la paradoja de Loschmidt plantea: ¿cómo 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 [41].

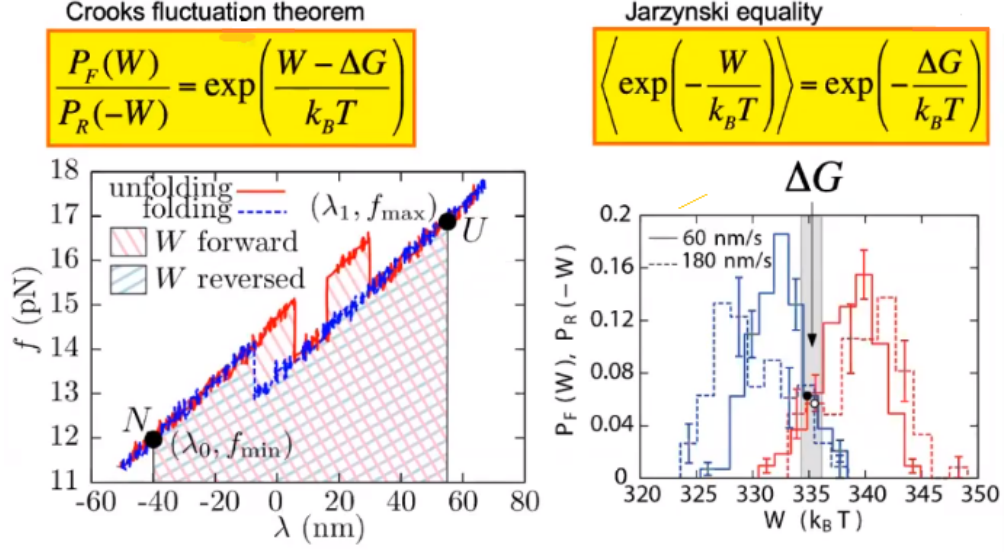
Los sistemas fuera de equilibrio típicamentem se caracterizan por pérdidas de calor irreversibles entre el sistema y su entorno por lo que nuestra medida de irreversibilidad es el aumento en la entropía total del universo termodinámico [23]. Los teoremas de fluctuación se incorporan en el desarrollo de un tratamiento unificado de las fluctuaciones 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 [23]. Además, experimentalmente los FT clásicos son relevante para sistemas pequeños clásicos como biomoléculas, motores moleculares y partículas coloidales [10]. 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.

Los FT muestran cómo la irreversibilidad macroscópica 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. 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. Diversos teoremas de fluctuación han surgido con distintos enfoques. Searles et al. [37] obtuvieron un FT para sistemas que evolucionan desde el equilibrio hacia un estado estacionario sin equilibrio. Gallavotti et al. [13] desarrollaron un FT para sistemas en estado estacionario. Estos FT difieren en los detalles de consideraciones tales como: la dinámica del sistema, si el sistema se prepara inicialmente en equilibrio o en un estado estable de no equilibrio etc.

Sin embargo, aquí nos vamos a centrar en un tipo especial de FT que trata con el trabajo termodinámico. Hablamos de las FT que fueron dadas por Jarzynski y Crooks.

# MEASURING $\Delta G$ FROM IRREVERSIBLE EXPERIMENT

G. E. Crooks, Phys. Rev. E. **60**, 2721 (1999). For a review: U.Seifert, Rep. Prog. Phys. **75** 126001



D. Collin, F.R. et al., Nature **435**, 231 (2005) I. Junier et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 070602 (2009) A. Alemany et al. Nature Physics **8** 688 (2012); J. Camunas-Soler, A. Alemany F.R., Science **355**, 412 (2017)

Figura 1: Teoremas de fluctuación de Jarzynski y Crooks para las mediciones de energías libres apartir de mediciones irreversibles.

## 4.1.1. FT de Jarzynski

La diferencia de energía libre entre dos estados de equilibrio, se puede obtener al elegir una trayectoria termodinámica reversible, en está el trabajo realizado sobre el sistema para llevarlo al nuevo estado de equilibrio es igual a la diferencia de energía libre entre el estado inicial y final. La conexión entre la diferencia de energía libre  $\Delta F = F_j - F_i$  entre dos estados inicial  $i$  y final  $j$  y el trabajo  $W$  realizado en el sistema se observa a través de la desigualdad:

$$W \geq \Delta F \quad (7)$$

que es otra expresión más de la segunda ley de la termodinámica en términos de trabajo y energía libre [28]. Aquí la igualdad sólo se da en el caso de un procesos reversibles sean cuasiestáticos o no. Para tratar los procesos irreversibles Jarzynski derivó una relación de trabajo fuera equilibrio, la llamada igualdad de Jarzynski o JE (por sus siglas en inglés *Jarzynski Equality*) [19]

$$\left\langle \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \right\rangle = \exp\left(\frac{-\Delta F}{k_B T}\right). \quad (8)$$

La cual conecta las diferencias de energía libre con el promedio de muchas trayectorias o realizaciones  $\lambda(t) : t_i \rightarrow t_j$  irreversibles de trabajo. En contraste con ecuación (7) la igualdad de Jarzynski sigue siendo válida sin importar qué tan rápido ocurra el proceso.

Para aclarar esto consideremos un sistema que inicialmente está en equilibrio con un baño térmico y el cuál 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  $T$ . El estado de equilibrio esta determinado por un parámetro de control. Si se cambia el parámetro de control  $\lambda$ , a través de un protocolo  $\lambda(t)$  desde un estado  $\lambda_i$  hasta un estado  $\lambda_j$  el estado final (el cual puede o no estar en equilibrio). Si el sistema está fuera en equilibrio se puede dejar evolucionando con el parámetro de control fijo en  $\lambda_j$  hasta que después alcance el equilibrio siguiendo la ley -1 [19]. La función de la JE es conectar el promedio del trabajo realizado de llevar al sistema desde el estado  $i$  hasta el  $j$ , sin importar que las trayectorias que conectan los estados sean o no reversibles [19].

De la igualdad de Jarzynski, y utilizando la desigualdad de Jensen [10]  $\langle \ln A \rangle \geq \ln(A)$  <sup>2</sup> es posible obtener la ecuación (7).

$$\langle \beta W \rangle \geq \beta \Delta F \quad (9)$$

para  $\beta = 1/k_B T$ . La principal diferencia de (9) respecto a (7) radica en que ahora se existe un promedio sobre las realizaciones de trabajo irreversible, mientras que el trabajo de la ecuación (7) 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: [19].

$$\langle e^{(-W_{dis})/k_B T} \rangle = 1 \quad (10)$$

donde  $\langle -W_{dis} \rangle = W - \Delta F$  es el trabajo disipado a lo largo de una trayectoria en el espacio dada. Una importante consecuencia de la JE es que, aunque en promedio  $W_{dis} \geq 0$ , 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 [10], es decir la JE de Jarzynski cuantifica el cómo evoluciona la irreversibilidad a partir de ecuaciones de movimiento reversibles [9]. Es importante recalcar que a través de la JE se puede determinar la diferencia de energía libre entre los estados de equilibrio inicial y final no solo a partir de un procesos reversibles o cuasiestáticos que conecta esos estados, sino también a través de un proceso irreversible que los conecte [10].

La igualdad de Jarzynski se ha podido verificar utilizando experimentos con pinzas ópticas de desdoblamiento de una única molécula de ARN [34] (véase Fig. 3) reversible e irreversiblemente entre dos conformaciones, 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 desplegamiento y por medio de mediciones de trabajo irreversibles, es decir de ir del estado nativo al estado desplegado se obtiene la energía libre del proceso.

#### 4.1.2. FT de Crooks

Así como el FT de Jarzynski, el teorema de fluctuación de Crooks también cuantifica cómo evoluciona la irreversibilidad a partir de ecuaciones de movimiento reversibles. En él, se relacionan trayectorias iniciadas a partir de dos diferentes estados de equilibrio,  $i$  y  $j$ . Es decir, considera: (1) una distribución,  $P_F$ , de trayectorias hacia adelante,  $i \rightarrow j$ , donde

---

<sup>2</sup>La Desigualdad de Jensen permite entender mejor las propiedades no lineales de la naturaleza. De manera informal, esta desigualdad se puede definir así: cuando no existe una relación de proporcionalidad entre dos variables una dependiente  $y$  y otra independiente  $x$ , el promedio de  $y$  resultará subestimado o sobreestimado (dependiendo si la función es cóncava o convexa) si lo obtenemos a partir del promedio de la variable  $x$ .

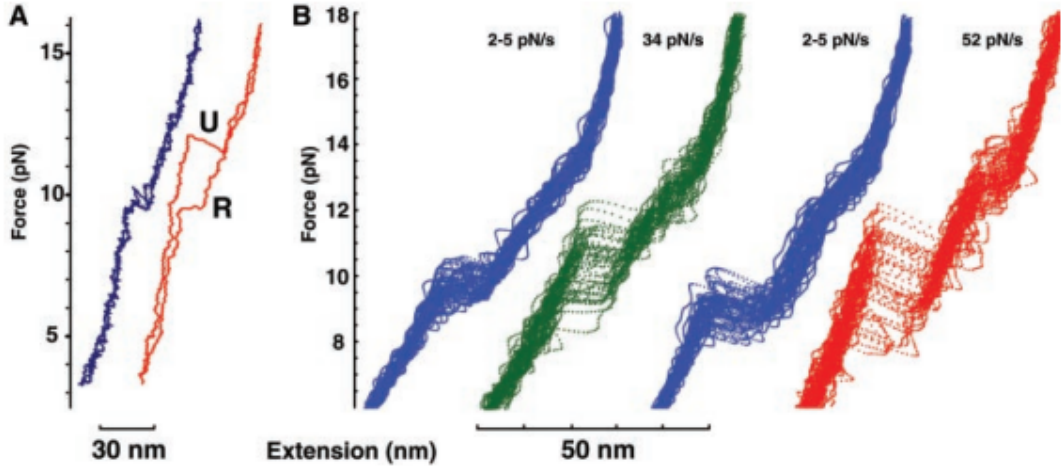


Figura 2: Comprobación experimental de la igualdad de Jarzynski: (A) Curvas típicas de despliegue de fuerza-extensión (U) y replegamiento (R) del ARN en condiciones de conmutación reversibles (azul) e irreversibles (rojo). (B) Desplegamiento a distintas velocidades. Tomado de [34].

el cambio de energía libre entre los estados de equilibrio  $i$  y  $j$  es  $\Delta F = F_j - F_i$ , y (2) la distribución  $P_R$  de trayectorias inversas,  $j \rightarrow i$ ; donde ahora el cambio de energía libre es  $-\Delta F$  [9]. Es decir, si dejamos que  $x_F(r)$  sea un proceso “directo” fuera de equilibrio y dependiente del tiempo para el cual alguna variable  $r$  vaya desde 0 hasta algún tiempo final  $t$ . El proceso de avance actuará inicialmente en un estado de equilibrio  $i$  y termina en un estado  $j$  que no está en equilibrio, y en el proceso inverso, se permite que el estado inicial  $j$  alcance el equilibrio y el sistema evoluciona a un estado de no equilibrio  $i$ . Si denotamos a  $x_F(r)$  como el proceso fuera de equilibrio dependiente del tiempo para el cual la variable  $r$  va desde 0 hasta algún tiempo final  $t$  y a  $x_R(r)$  el proceso inverso. Se tendrá que las distribuciones de probabilidad de trabajo a lo largo de los procesos hacia adelante y hacia atrás, respectivamente son [19].

$$\frac{P_F(W)}{P_R(-W)} = \exp(\beta(W - \Delta F)) \quad (11)$$

de esta forma el FT 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 [23]. De esta forma Crooks brinda una generalización del teorema de fluctuación, ya que la igualdad de Jarzynski tiene una desviación estadística grande, en Crooks hay una compensación de ambas distribuciones y de esta forma se tendrá una mejor estimación estadística.

Un ejemplo de su aplicabilidad se da en donde el teorema de fluctuación de Crooks se utilizó para determinar las energías libres en regímenes de no equilibrio tanto débiles como fuertes, utilizando pinzas ópticas para medir repetidamente el trabajo mecánico asociado

con el despliegue y repliegamiento de una pequeña horquilla de ARN. [12].

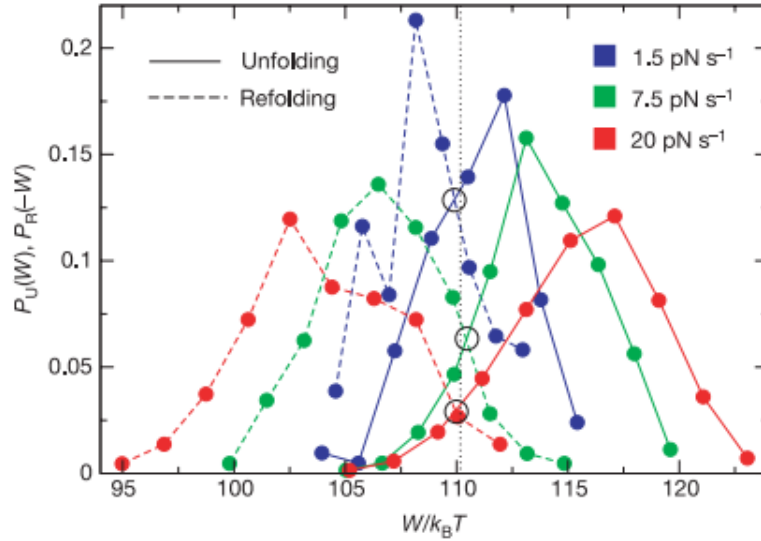


Figura 3: Comprobación experimental del teorema de Crooks: Distribuciones de trabajo para el despliegue del ARN (líneas continuas) y el repliegamiento (líneas discontinuas). Las distribuciones de desplegado y repliegado a diferentes velocidades muestran que cuando  $W = \Delta G$  el valor es  $\Delta G = 110,3k_B T$  (Círculos en negro) [12].

Podemos concluir que la ecuación (9) nos dice que el trabajo promedio es siempre mayor o igual que la diferencia de energía libre, sin importar la forma de como variemos el parametro de control; mientras la ecuación (8) nos dice que la diferencia de energía libre de equilibrio puede inferirse mediante mediciones del trabajo de no equilibrio en muchas realizaciones del experimento y esto es similar al famoso teorema de fluctuación-disipación [38], que también conecta una propiedad de equilibrio (las fluctuaciones) con una propiedad de no equilibrio (la respuesta lineal). Con la principal diferencia de que la ecuación (8) es un resultado exacto, mientras que el teorema de fluctuación-disipación solo se aplica al primer orden perturbativo [28]. Como consecuencia de la ecuación (11) 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 (8) y (11) se han empleado además para desarrollar métodos numéricos eficientes para la estimación de energías libres [28].

## 5. Sistemas cuánticos cerrados y abiertos

Para abordar el problema de cómo se define el trabajo y el calor cuánticos es necesario conocer algunos conceptos preliminares. El objetivo es crear análogos cuánticos de cantidades termodinámicas clásicas, que nos sirvan para describir el sistema. En general, la evolución temporal de los sistemas cuánticos cerrados es descrita por operadores unitarios que actúan sobre el sistema. Sin embargo, para los sistemas abiertos, las interacciones entre el sistema y su alrededor pueden hacer que la dinámica del sistema sea tan complicada que, en cambio, se

busca un tipo de descripción que no utilice operadores unitarios. Así, la evolución temporal de los sistemas cuánticos abiertos se puede determinar resolviendo ecuaciones maestras, que gobiernan la evolución temporal de la matriz de densidad que describe el sistema, así como la dinámica de sus observables .

Antes de comenzar es importante aclarar que el término reservorio se referirá ahora sólo a un entorno con un número infinito de grados de libertad de modo que las frecuencias de sus modos formen un continuo. Esta propiedad será la que generalmente conduzca a un comportamiento irreversible del sistema cuántico abierto. Mientras que el término baño o baño de calor se utilizará para un depósito que se encuentra en un estado de equilibrio térmico [5].

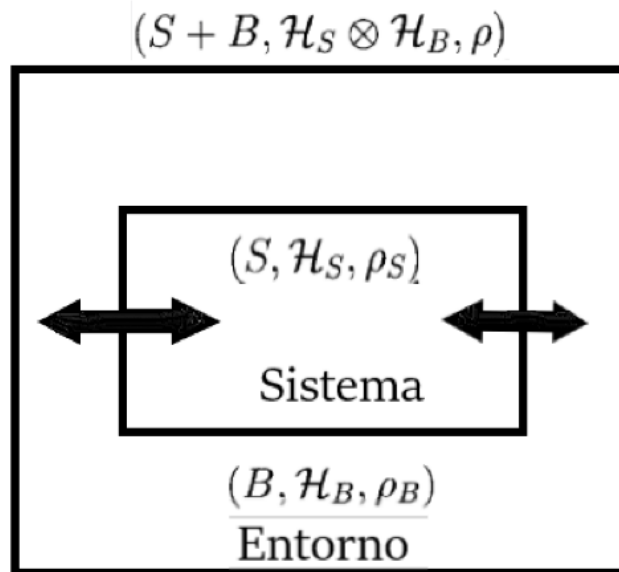


Figura 4: Imagen esquemática de un sistema cuántico abierto.

## 5.1. Dinámica de sistemas abiertos

En términos generales, un sistema abierto (Figura 2) es un sistema cuántico  $S$  que está acoplado a otro sistema cuántico  $B$  llamado entorno, los cuales son subsistemas del sistema acoplado  $S - B$ . Si ocurre una interacción entre el baño y el sistema, el estado del sistema  $S$  cambiará como consecuencia de su dinámica interna y de la interacción con el entorno. Estas interacciones cambian la dinámica del sistema y también tienen como resultado fenómenos disipativos de modo que la información contenida en el sistema se pierde en su entorno. La interacción conduce a ciertas correlaciones sistema-entorno de modo que los cambios de estado resultantes de  $S$  ya no pueden, en general, representarse en términos de una dinámica hamiltoniana unitaria, al menos si no atendemos al universo termodinámico completo y queremos describir únicamente al sistema.

El supuesto que se hace para tratar estos sistemas es principalmente que toda la combinación sistema-entorno (universo termodinámico) es un gran sistema cerrado. Por tanto,

su evolución temporal está regida por una transformación unitaria generada por un hamiltoniano global. Este hamiltoniano global se puede escribir como [5]

$$H(t) = H_S \otimes I_B + I_S \otimes H_B + \hat{H}_I(t). \quad (12)$$

Donde  $H_S$  es el hamiltoniano propio del sistema abierto  $S$ ,  $H_B$  es el hamiltoniano libre del entorno  $B$ , e  $H_I(t)$  es el hamiltoniano que describe la interacción entre el sistema y el entorno.

Los observables que se refieren a  $S$  son todas de la forma  $A \otimes I_B$ , donde  $A$  es un operador que actúa sobre el espacio de Hilbert  $\mathcal{H}_S$  e  $I_B$  denota la identidad en el espacio de Hilbert  $\mathcal{H}_B$ . Si el estado del sistema total se describe por medio de alguna matriz de densidad  $\rho_S$ , entonces los valores esperados de todos los observables que actúan sobre el espacio de Hilbert del sistema abierto se determinan mediante [5]

$$\langle A \rangle = Tr\{A\rho_S\}. \quad (13)$$

## 5.2. La ecuación de Liouville-von Neumann

La función de estado de un sistema cuántico evoluciona de acuerdo a la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle. \quad (14)$$

Para  $H(t)$  el hamiltoniano del sistema. La solución de esta ecuación se puede representar por medio de un operador unitario de evolución temporal  $U(t, t_0)$  [5].

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (15)$$

La ecuación de de Schrodinger en terminos del operador unitario de evolución temporal se puede escribir como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad (16)$$

con la condición inicial

$$U(t, t_0) = I. \quad (17)$$

Para un sistema físico cerrado y aislado, el hamiltoniano es independiente del tiempo [5], por lo que si se integra la ecuación de Schrodinger en terminos de  $U(t, t_0)$  se obtiene:

$$U(t, t_0) = \exp(-iH(t - t_0)) \quad (18)$$

esto ocurre sólo cuando el Hamiltoniano conmuta a distintos tiempos. Para conocer la distribución de probabilidad del sistema es necesario introducir el operador de densidad el cual puede describir estados mixtos, es decir estados que poseen una mezcla de estados puros con probabilidades clásicas. La densidad de probabilidad del sistema en el tiempo inicial  $t_0$  es

$$\rho(t_0) = \sum_n c_n |\psi_n(t_0)\rangle\langle\psi_n(t_0)| \quad (19)$$

para las probabilidades clásicas dadas por  $c_n > 0$ , las cuales están normalizadas a la unidad  $\sum_n c_n = 1$  de tal forma que la traza de la densidad también sea uno  $\text{Tr}\rho = 1$  [36].

Además la matriz de densidad reducida  $\rho_S(t) \equiv \rho_S$  en el tiempo  $t$  se obtiene a partir de la matriz densidad  $\rho_{SB}$  del sistema total tomando la traza parcial sobre los grados de libertad del medio ambiente [5]

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_B\{U(t, t_0)\rho_{SB}(t_0)U(t, t_0)^\dagger\}. \quad (20)$$

Para obtener la matriz de densidad reducida se toma la traza parcial sobre el medio en ambos lados de la ecuación de Liouville-von Neumann para el sistema total [5]

$$\frac{d\rho_{SB}(t)}{dt} = -i\text{Tr}[H(t), \rho_{SB}(t)]. \quad (21)$$

El estado del sistema para un tiempo  $t$ , se puede escribir como [5]

$$\rho(t) = \sum_n c_n U(t, t_0) |\psi_n(t, t_0)\rangle\langle\psi(t_0)|U^\dagger(t, t_0) \quad (22)$$

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0) \quad (23)$$

y la evolución del sistema se puede escribir por medio de la derivada de la matriz de densidad

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho(t)]. \quad (24)$$

Se puede observar que en el estado en Eq. 24 será un estado estacionario si la matriz de densidad conmuta con el hamiltoniano del sistema [7].

La ecuación de movimiento correspondiente para la densidad de probabilidad en mecánica estadística clásica, a menudo se escribe en una forma análoga a la ecuación clásica de Liouville-von Neumann [5].

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \mathcal{L}(t)\rho(t) \quad (25)$$

donde  $\mathcal{L}$  es el operador de Liouville que se define mediante la condición de que  $\mathcal{L}\rho$  es igual a  $-i$  multiplicado por el conmutador de  $H(t)$  con  $\rho$ . También  $\mathcal{L}$  se define como el superoperador, o un operador lineal que actúa sobre un espacio vectorial de operadores lineales [33]. Para el caso de un hamiltoniano independiente de tiempo, el operador de Liouville es también independiente del tiempo y por tanto se tiene [5]

$$\rho(t) = \exp[\mathcal{L}(t - t_0)]\rho(t_0). \quad (26)$$

### 5.3. Entropías cuánticas

Primero tenemos a la entropía de von Neumann que se puede emplear en termodinámica y mecánica estadística cuántica. Dado el estado de un conjunto estadístico cuántico en términos de una matriz de densidad  $\rho$ , esta entropía se define como [5]:

$$S(\rho) = -k_B \text{Tr}\{\rho \log \rho\} \quad (27)$$

usando la descomposición espectral de la matriz de densidad,

$$\rho = \sum_i c_i \log c_i \quad c_i \geq 0, \quad \sum_i c_i = 1 \quad (28)$$

podemos escribir

$$S(\rho) = -k_B \text{Tr}\{\rho \log \rho\} = -k_B \sum_i c_i \log c_i \quad (29)$$

la definición dada en la ecuación (26) se da si la traza es finita, y se establece  $S(\rho) = +\infty$  en caso contrario. La ecuación (28) muestra que la entropía de von Neumann es igual a la entropía de información de Shannon dada en la segunda igualdad. Puede obtenerse una mezcla estadística que se describe mediante  $\rho$  mezclando conjuntos puros descritos por los estados  $|\psi_i\rangle$  y con los correspondientes pesos  $c_i$  como las probabilidades correspondientes. Entonces  $S(\rho)$  expresa la incertidumbre sobre la realización de un estado particular  $|\psi_i\rangle$  en la mezcla [5].

La entropía de von Neumann es invariante bajo transformaciones unitarias  $S(U\rho U^\dagger) = S(\rho)$  y esta propiedad tiene dos consecuencias importantes, la primera es que es independiente de la base elegida, y la segunda es que es independiente del tiempo, al igual que la entropía de Gibbs-Boltzmann [18]. Algunas otras propiedades importantes de la entropía de von Neumann que hacen evidente su importancia para la mecánica estadística cuántica y la teoría de la información cuántica son [5]:

1. Para todas las matrices de densidad se tiene:

$$S(\rho) \geq 0 \quad (30)$$

donde la igualdad se cumple si y solo si  $\rho$  es un estado puro, mientras que para estados propios con energía degenerada la entropía nunca exhibirá una entropía creciente e independiente del tiempo promedio [18]

2. Si la dimensión del espacio de Hilbert es finita,  $\mathcal{H} = D < \infty$ , la entropía de von Neumann está acotada por arriba  $S(\rho) \leq \ln D$ , y la igualdad se cumple si y solo si  $\rho$  es el estado de temperatura completamente mezclado  $\rho = I/D$ .
3. La entropía de von Neumann es una función cóncava  $\rho \mapsto S(\rho)$  en el espacio de matrices de densidad. Esto significa que para cualquier colección de densidades  $\rho_i$  y números  $\lambda_i \geq 0$  que satisfagan  $\sum_i \lambda_i = 1$  se tiene la desigualdad

$$S\left(\sum_i \lambda_i \rho_i\right) \geq \sum_i \lambda_i S(\rho_i) \quad (31)$$

lo que en términos físicos significa que nuestra incertidumbre sobre el estado  $\rho = \sum_i \lambda_i \rho_i$  es mayor o igual que la incertidumbre promedio de los estados  $\rho_i$  que constituyen la mezcla total.

4. Consideramos un sistema compuesto con espacio de Hilbert  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$  y denotamos por  $\rho$  la matriz de densidad del sistema total y por  $\rho^{(1)} = Tr^{(2)}\rho$  y  $\rho^{(2)} = Tr^{(1)}\rho$  las densidades de los subsistemas. Entonces la entropía de von Neumann obedece a la condición de subaditividad

$$S(\rho) \leq S(\rho^{(1)}) + S(\rho^{(2)}) \quad (32)$$

la igualdad se cumple si y solo si la matriz de densidad total describe un estado no correlacionado  $\rho = \rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)}$ . Y por lo tanto, esto nos dice que al investigar los subsistemas perdemos información sobre las correlaciones entre los subsistemas y, en consecuencia, aumentamos la entropía.

Además se tiene que la entropía de von Neumann y la entropía de Boltzman van a coincidir si se consideran muchas mediciones, lo que nos va a permitir identificar la entropía de von Neumann con la entropía termodinámica en equilibrio [7, 32]

$$S(\rho \otimes \dots \otimes \rho) = -\mathcal{N}k_B Tr\{\rho \log \rho\} = -\mathcal{N}k_B \sum_i c_i \log c_i = S_B. \quad (33)$$

Por lo tanto, la entropía de von Neumann y la entropía de Boltzmann coinciden en el límite de un gran número de medidas, lo que nos permite identificar la entropía de von Neumann con la entropía termodinámica en equilibrio, donde  $c_i$  son las probabilidades de encontrar el sistema en el estado  $|\psi_i\rangle$ .

La maximización de la entropía de von Neumann se introduce para calcular el comportamiento termodinámico sobre estructuras microscópicas, y se presenta como una justificación de la segunda ley la termodinámica [18], por lo que se puede encontrar el estado de equilibrio térmico  $\rho^{th}$  del  $n$ -ésimo estado bajo la restricción de que el estado este normalizado a la traza unitaria  $Tr\{\rho^{th}\} = 1$  y que la energía promedio del sistema este de acuerdo con la energía interna  $U$  del sistema  $U = Tr\{\rho H\}$ . De esta forma el estado térmico puede examinarse mediante el método de multiplicadores de Lagrange [4].

$$\tilde{S} = \frac{S(\rho)}{k_B} + \lambda[1 - Tr\{\rho^{th}\}] + \beta[U - Tr\{\rho^{th}H\}] \quad (34)$$

donde  $\lambda$  y  $\beta$  son los dos multiplicadores de Lagrange. Calculando la variación de  $\tilde{S}$  con respecto a  $\rho^{th}$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\rho^{th}} = Tr\{-\log \rho^{th} - \mathbb{I}(1 + \lambda) - \beta H\} \stackrel{!}{=} 0. \quad (35)$$

Entonces se encuentra que la solución para el estado de equilibrio  $th$  es:

$$\rho^{th} = \exp(-(1 + \lambda))\exp(-\beta H) \quad (36)$$



de aquí se tiene que el primer término que involucra a  $\lambda$  es una constante de normalización y que el segundo multiplicador de Lagrange se puede identificar como  $\beta = 1/k_B T$ , esto porque se puede encontrar un factor similar en la distribución microcanónica. Por lo tanto el estado de equilibrio térmico, definido a partir de la entropía de von Neumann, finalmente es:

$$\rho^{th} = \frac{\exp\left(\frac{H(t)}{k_B T}\right)}{\text{Tr}\left\{\exp\left(-\frac{H(t)}{k_B T}\right)\right\}}. \quad (37)$$

## 5.4. Ecuación Maestra

Para responder la pregunta sobre cómo un sistema cuántico alcanza el equilibrio en presencia de un baño térmico se hace uso de ecuaciones maestras las cuales se pueden emplear para analizar la dinámica cuántica de los sistemas abiertos. [5].

La dinámica cuántica de un sistema abierto no puede, en general, representarse en términos de una evolución temporal unitaria. En muchos casos resulta útil formular, en cambio, la dinámica de un sistema abierto por medio de una ecuación de movimiento apropiada para su matriz de densidad, una ecuación maestra cuántica. Aunque hay diversas ecuaciones maestras, para nuestros fines se hará énfasis en la dinámica markoviana [5].

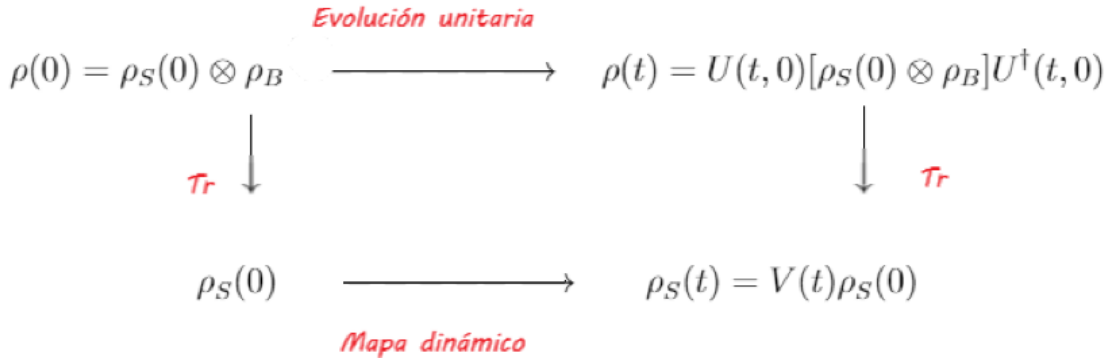


Figura 5: Diagrama conmutativo que muestra la acción de un mapa dinámico  $V(t)$ , donde la traza  $Tr$  se toma sobre los grados de libertad del medio ambiente.

**Procesos de Markov:** Un proceso de Markov se puede entender como un fenómeno aleatorio dependiente del tiempo en el cual se cumple la propiedad de Markov, que nos dice que la distribución de probabilidad del valor futuro de una variable aleatoria depende únicamente de su valor presente, siendo independiente de la historia de dicha variable, esta propiedad también es conocida como propiedad “sin memoria-[20]. Desde el punto de vista cuántico esta propiedad se reduce a hablar de un semigrupo, pues los semigrupos cuánticos representan una evolución sin memoria de un sistema microscópico acorde a las leyes de la física cuántica y a la estructura de los sistemas cuánticos abiertos [2]. Generalmente se formula en términos de la ecuación diferencial de Chapman-Kolmogorov la cual involucra un generador independiente del tiempo  $\mathcal{L}$ .

Dado un semigrupo dinámico cuántico existe, bajo ciertas condiciones matemáticas, un

mapa lineal  $\mathcal{L}$ , el generador del semigrupo, que nos permite representar el semigrupo en forma exponencial [5]

$$V(t) = \exp(\mathcal{L}t). \quad (38)$$

Esta representación produce una ecuación diferencial de primer orden para la matriz de densidad reducida del sistema abierto

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = \mathcal{L}\rho_S(t). \quad (39)$$

Esta expresión es llamada la ecuación maestra cuántica de Markov. Aquí el super operador  $\mathcal{L}$  se puede considerar como una generalización del superoperador de Liouville que se vio antes y que viene dado por el conmutador con el hamiltoniano [5]. La forma más general para el generador  $\mathcal{L}$  de un semigrupo dinámico cuántico se conoce como ecuación maestra en forma de Lindblad, la cual está dada como [5]

$$\mathcal{L}_\rho \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \sum_j^{jmax} \gamma_j \left( L_j \rho L_j^\dagger - \frac{1}{2} \{L_j^\dagger L_j \rho + \rho L_j^\dagger L_j\} \right) \quad (40)$$

para  $L_j$  los operadores de Lindblad, que representan canales de disipación, la ecuación (40) se puede dividir en dos partes; la primera parte es responsable de la evolución coherente del sistema, mientras que la segunda parte explica los procesos incoherentes como, la disipación [7], siendo  $\gamma_j$  las tasas de disipación de cada uno de esos canales.

La ecuación maestra en forma de Lindblad tiene, además de la dada en la ecuación (39), la propiedad de que un operador positivo permanezca positivo bajo la aplicación del superoperador  $\mathcal{L}$

Dada la definición de grupo de relajación: “Un semigrupo  $V(t)$  se relaja si existe un estado estacionario único al que evoluciona cualquier estado inicial durante tiempos  $t$  suficientemente grandes” [16].

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V(t)\rho = \rho^{stat}. \quad (41)$$

Para un sistema cuántico abierto, en cualquier tiempo la evolución descrita por un semigrupo relajante lleva a cumplir con la ley -1 mencionada en la sección 1, siempre y cuando el operador  $\mathcal{L}$  sea autoadjunto, pues así el sistema eventualmente llegará a un estado estacionario o de equilibrio térmico [16], y si el semigrupo se deriva de un acoplamiento débil en un estado de equilibrio térmico, el estado estacionario también será un estado de equilibrio térmico con la misma temperatura. [7]

Cabe destacar que la relación entre un semigrupo de relajación y la ecuación de movimiento del sistema de Lindblad o ecuación maestra, está dada por el teorema de Lindblad donde se garantiza la existencia de un semigrupo cuando la ecuación maestra tiene la forma de Lindblad [5].

## 5.5. Producción de entropía en sistemas cuánticos

Todas las situaciones en donde  $\partial\rho/\partial t \neq 0$  tienen lugar fuera del equilibrio, por lo que ahora la atención será hacia la definición de producción de entropía en sistemas cuánticos. Con esto podremos definir la segunda ley en forma local para sistemas cuánticos fuera de equilibrio y también nos permitirá abordar el problema de la definición de calor y trabajo cuánticos.

Se puede derivar entonces un análogo a la ecuación de continuidad (ecuación 6) para sistemas macroscópicos pero ahora para sistemas cuánticos débilmente interactuantes [5, 16]. De la sección anterior, sabemos que la ecuación maestra reducida del sistema es:

$$\dot{\rho}_S = \mathcal{L}_\rho \rho_S = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_S] + \mathcal{L}_e \rho_S. \quad (42)$$

Para  $\mathcal{L}_\rho$  en la forma de Lindblad. Recordando que de la ecuación de continuidad clásica se escribe como:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -J + \sigma \quad (43)$$

en donde el cambio de entropía se puede ver como la suma de la tasa de producción de entropía  $\sigma = -\partial S_i/\partial t$  y del flujo de entropía  $J \equiv \partial_e S/\partial t$ . Ahora identificamos al flujo de entropía  $J$  con el cambio de entropía introducido en el baño de calor [7]

$$J = \frac{\Delta S_B}{\Delta t} \quad (44)$$

y expresamos el cambio en la entropía del baño  $\Delta S_B$  a través del calor intercambiado del sistema con el baño  $\Delta Q$ . Si se supone que el baño de calor permanece en equilibrio térmico en cada instante de tiempo, la relación entre energía y entropía está dada por la termodinámica clásica [8].

$$-\Delta Q = T \Delta S_B \quad (45)$$

La convención de signos utilizada será que  $\Delta Q > 0$  es la energía que fluye desde el baño hacia el sistema. A su vez, el calor intercambiado se puede calcular a través del cambio en la energía interna del sistema

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = Tr\{H \frac{\partial \rho}{\partial t}\} = Tr\{H \mathcal{L}_e \rho\}. \quad (46)$$

donde se ha utilizado la ecuación maestra reducida 42. De esta forma se llega a que el flujo de entropía es:

$$J = \frac{\Delta S_B}{\Delta t} = -\frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta t} = -\frac{1}{T} Tr\{H \mathcal{L}_e \rho\} = k_B Tr\{\mathcal{L}_e \rho \log \rho^{th}\}. \quad (47)$$

Por otra parte el cambio en la entropía en el tiempo es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -k_B Tr\left\{\frac{\partial \rho}{\partial t} \log \rho\right\} = -k_B Tr\{\mathcal{L}_e \rho \log \rho\} \\ &= -k_B Tr\left\{\left(\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \mathcal{L}_e \rho\right) \log \rho\right\} \end{aligned} \quad (48)$$

$$= -k_B Tr\{\mathcal{L}_e \rho \log \rho\}$$

y de la ecuación de continuidad finalmente podemos obtener la tasa de producción de entropía la cual es

$$\sigma = \frac{\partial S}{\partial t} + J = k_B Tr\{\mathcal{L}_e \rho (\log \rho^{th} - \log \rho)\}. \quad (49)$$

Este resultado puede estar relacionado con la entropía relativa, que está en términos de los operadores de densidad  $\rho_S$  y  $\rho_B$ . Se define como

$$S_{rel}(\rho_S || \rho_B) \equiv k_B Tr\{\rho_S (\log \rho_S - \log \rho_B)\} \geq 0. \quad (50)$$

Esta entropía nos brinda una medida de distinguibilidad entre los estados S y B. Por lo que la tasa de producción de entropía se puede definir entonces como

$$\sigma = -\frac{\partial S_{rel}(\rho || \rho^{th})}{\partial t}. \quad (51)$$

Debido a que es un proceso de Markov, la entropía relativa entre el estado del sistema y el estado térmico (th) disminuye con el tiempo, y cuando el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio, la tasa de producción de entropía es cero [7].

## 5.6. Modelo de colisiones

Otra manera de abordar los procesos irreversibles es por medio de un modelo de colisiones en el que dos sistemas S y B interactúan brevemente. El estado bipartito completo antes de la colisión está descrito por [31]

$$\rho_{SB} = \rho_S \otimes \rho_B. \quad (52)$$

Por lo que la entropía inicial para el estado SB es la suma de las entropías iniciales de von Neuman

$$S(\rho_{SB}) = S(\rho_S) + S(\rho_B). \quad (53)$$

Y si se sigue una dinámica unitaria, esta propiedad unitaria implicaría que la entropía de von Neuman del sistema completo no se vería afectada por la interacción [7]

$$S(\rho_{SB}) = S(U^\dagger \rho_{SB} U) = S(\rho'_{SB}). \quad (54)$$

Ya que si se considera la suma de las entropías como en la ecuación (53) se llega a

$$S(\rho'_S) + S(\rho'_B) \geq S(\rho_S) + S(\rho_B) \quad (55)$$

y esto debido a que la entropía relativa siempre es mayor o igual a cero según la desigualdad de Klein <sup>3</sup>. Una medida de la correlación entre los sistemas S y B está dada por el

---

<sup>3</sup>Desigualdad de Klein: La entropía relativa para dos operadores de densidad arbitrarios  $\rho_1, \rho_2$  es siempre mayor o igual a cero:  $S_{rel}(\rho_1 || \rho_2) \geq 0$ , y cero si y sólo si  $\rho_1 = \rho_2$  [7]

término  $S_{rel}(\rho_{SB}||\rho_S \otimes \rho_B)$  y se conoce como información mutua cuántica. Si suponemos que los dos sistemas ya no interactúan más, esto conducirá a un aumento en la entropía de los subsistemas, y esto a su vez a una producción de entropía [30] dada por

$$\Sigma = S_{rel}(\rho'_{SB}||\rho'_S \otimes \rho'_B) \geq 0. \quad (56)$$

Este resultado será similar al obtenido de un sistema cuántico abierto si se considera que los sistemas en colisión son: S el sistema y B el baño térmico, donde ahora el cambio en la entropía de von Neuman es  $S(\rho'_S) - S(\rho_S)$  y el cambio en la entropía en el baño  $S(\rho'_B) - S(\rho_B)$ , bajo este modelo se puede demostrar que si todos los demás sistemas están preparados a una temperatura  $T$ , el sistema también llegará al equilibrio térmico [31, 32].

## Segunda Ley

A continuación, discutimos la derivación de la segunda ley, la cual se relaciona fundamentalmente con la no negatividad de la entropía relativa cuántica. En primer lugar, la producción total de entropía se define como [10].

$$\Sigma := \Delta S - \beta Q \quad (57)$$

en donde  $S := S(\rho_S(\tau)) - S(\rho_S(0))$  es el cambio en la entropía de von Neumann del sistema desde un tiempo inicial 0 hasta un tiempo final  $\tau$  y

$$Q := Tr[H_B, \rho_B(0)] - Tr[H_B, \rho_B(\tau)] \quad (58)$$

es el calor absorbido por el sistema. Si  $-\beta Q$  se interpreta como el cambio de entropía del baño, la ecuación. (57) cuantifica la entropía total producida en el sistema compuesto  $SB$  durante la dinámica de no equilibrio, y al usar la invariancia unitaria de la entropía de von Neumann, se llega a la ecuación (58), por lo que la segunda ley ahora se puede obtener como consecuencia directa de la no negatividad de la entropía relativa cuántica

$$\Sigma := \Delta S - \beta Q \geq 0. \quad (59)$$

## 6. Calor, trabajo y teoremas de fluctuación cuánticos

El desarrollo de nuevas técnicas experimentales ha permitido medir y controlar sistemas muy pequeños, al nivel de moléculas y átomos individuales. Si queremos obtener información de las cantidades termodinámicas fluctuantes resulta necesario comprender el comportamiento de los sistemas pequeños fuera del equilibrio. Es aquí donde la termodinámica estocástica que es la que se ocupa de las fluctuaciones en los cambios de energía y entropía de un sistema que experimenta un proceso irreversible ofrece el marco teórico indicado, y los teoremas de fluctuación proporcionan la información sobre estas cantidades fluctuantes, pero ahora en el terreno de la mecánica cuántica.

Experimentalmente, el FT clásico es importante para comprender los sistemas pequeños clásicos como biomoléculas, motores moleculares y partículas coloidales, mientras que su contraparte cuántica es relevante para dispositivos cuánticos como sistemas de resonancia magnética nuclear (NMR) [39], iones atrapados y qubits superconductores [35]. En particular

las igualdades de Jarzynski y Crooks son aplicables a sistemas cuánticos impulsados externamente lejos del equilibrio y, por lo tanto, son relevantes para dispositivos cuánticos con control externo rápido [3]. La FT cuántica se ha formulado para sistemas aislados descritos por dinámica unitaria y se han realizado más estudios, incluido el FT cuántico para sistemas cuánticos abiertos [10].

Al pasar a sistemas cuánticos surgen varios problemas dados por la misma naturaleza de tales sistemas. Comenzamos exponiendo que uno de los problemas principales: el hecho de que el trabajo no es un observable [40]. Por lo que en esta sección se hará una breve revisión del progreso reciente en los teoremas de fluctuación cuántica así como las distintas definiciones de trabajo existentes.

## 6.1. El problema de la medición cuántica

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 que se da para este problema se basa en la hipótesis del colapso de la función de onda [24]. Según esto, 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.

Dicha transición conduce al sistema de su estado de superposición original a otro estado en el cual sistema y aparato de medición adquieren propiedades definidas.

El problema de la medición en mecánica cuántica se aborda a partir del estudio de los efectos de la interacción entre un sistema cuántico, considerado como un sistema abierto, y su entorno. De acuerdo con esta teoría, la interacción sistema-entorno conduce a un proceso en el que el sistema, bajo ciertas condiciones específicas, dejará de exhibir efectos cuánticos para pasar a exhibir un comportamiento típicamente clásico, y a este proceso se le conoce como decoherencia. La decoherencia sería lo que selecciona las propiedades “observables” del sistema que adquieren valores definidos, sin la presencia de un instrumento de medición humano [24]. Una cantidad física u observable del sistema que puede medirse está representada por una medida espectral PVM (por sus siglas en inglés *projection valued measure*) o, equivalentemente, por su operador autoadjunto asociado. Las PVM son un caso particular de las medidas POVM (por sus siglas en inglés *positive operator-valued measurement*) conocidas como medidas generalizadas. Mientras las PVM son válidas solo para sistemas cerrados, las medidas POVM, tienen en cuenta la interacción del sistema con el entorno [24].

## 6.2. Trabajo cuántico con esquema de TPM

Debido a la gran aplicabilidad de la termodinámica estocástica o termodinámica para sistema cuyo comportamiento es no determinista, el enfoque actual para la determinación de las estadísticas de dicha energía en el dominio cuántico se basa en el llamado protocolo de medición de dos puntos TPM (por sus siglas en inglés *two-point measurement*). Aquí el cambio de energía de un sistema impulsado por un protocolo dependiente del tiempo se mide tanto en el momento inicial como en el final de la dinámica. Este protocolo para definir el trabajo cuántico resulta ser de utilidad pues no se restringe a sistemas cerrados sino también a abiertos. La aplicación del protocolo TPM ha dado lugar a la posibilidad de abordar las estadísticas de las fluctuaciones de energía cuántica en algunos experimentos

interesantes. Aunque desafortunadamente, esto tiene un inconveniente considerable pues al realizar una medición proyectiva inicial, se eliminan todas las coherencias cuánticas iniciales para quedarse en la base propia de energía, lo que elimina de facto la posibilidad de que se produzca una interferencia cuántica [25].

La evolución unitaria  $\rho = U\rho(t_0)U^\dagger$  (donde se ha omitido la dependencia temporal para simplificar la notación), es generada por el Hamiltoniano dado en la ecuación (12), el cual puede ser escrito en términos de los niveles de energía

$$H(0) =: H = \sum E_i |E_i\rangle\langle E_i|, \quad H(\tau) =: H' = \sum E'_j |E'_j\rangle\langle E'_j|. \quad (60)$$

Para un protocolo o proceso  $P$ , se puede conocer la distribución de trabajo correspondiente  $p(w|P)$ . Los pasos del protocolo en el esquema de mediciones de energía proyectiva son: [10]

1. Medición proyectiva de  $H$  en  $\rho$ , devolviendo el resultado  $E_i$  y el estado posterior a la medición.

2.- Evolución unitaria  $|E_i\rangle\langle E_i| \rightarrow U|E_i\rangle\langle E_i|U^\dagger$ .

3.- Medición proyectiva de  $H'$  en  $U|E_i\rangle\langle E_i|U^\dagger$ , devolviendo el resultado  $E'_j$ . Los valores de trabajo, y las probabilidades asociadas, están dados por:

$$w^{(i,j)} = E'_j - E_i \quad (61)$$

y

$$P_{TPM}^{(i,j)} = (\langle E_i|\rho|E_i\rangle\langle E'_j|U|E_i\rangle)^2 \quad (62)$$

respectivamente (Fig. 6). Las posibles degeneraciones en los valores de trabajo hacen que la distribución de probabilidad de trabajo se construya como

$$p(w|P_{TPM}) = \sum_{ij} p^{(i,j)} \delta(w - w^{(i,j)}). \quad (63)$$

Para  $p^{(i,j)}$  la densidad de probabilidad. Este esquema se vuelve invasivo, al destruir las características cuánticas del sistema, cuando  $[\rho, H] \neq 0$  y  $[H, U^\dagger H' U] \neq 0$ , y para ese caso, las estadísticas dadas por la medición de  $H$  en el tiempo  $t = \tau$  no devuelve las mismas estadísticas que se habrían obtenido si  $H$  no se hubiera medido en el tiempo  $t = 0$ . [10]

### 6.3. Teoremas de fluctuación cuánticos

El método más general para abordar el problema de la determinación del calor y el trabajo cuánticos se le conoce como esquema de medición de dos puntos esto por que los objetos cuánticos no siguen trayectorias, puesto que no todas las energías que podría tener el objeto durante una trayectoria hipotética están permitidas; los objetos cuánticos saltan entre estados, sin pasar por estados intermedios y es por esto el trabajo cuántico se define como una diferencia de energía, lo que requiere dos mediciones separadas [11]. Es en este esquema de medición se considera un sistema (S) interactuando con un baño termico (B). Y se implementa mediante dos mediciones proyectivas en un tiempo  $t = 0$  y  $t = \tau$  con las bases

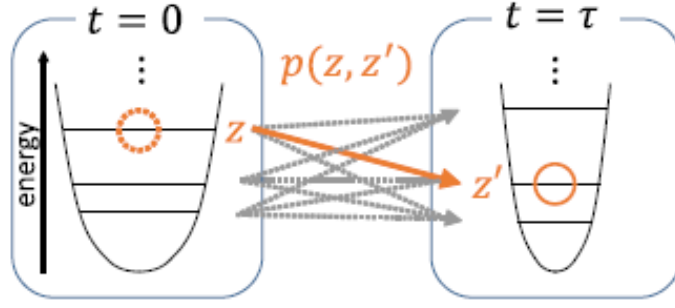


Figura 6: Niveles de energía del sistema en el estado inicial (izquierda) y el estado final (derecha). La igualdad cuántica de Jarzynski asume medidas proyectivas en  $t = 0$  y  $t = \tau$  para especificar las energías inicial y final. La producción de entropía estocástica está asociada con una transición individual  $z \rightarrow z'$ , donde  $p(z, z')$  denota la distribución de probabilidad conjunta. [10]

$|\psi_S(x)\rangle \otimes |E_B(y)\rangle$  y  $|\psi'_S(x')\rangle \otimes |E_B(y')\rangle$ , respectivamente. Aquí  $|E_B(y)\rangle$  es la eigenbase del hamiltoniano  $H_B$  y  $|\psi_S(x)\rangle$  es la eigenbase que diagonaliza el operador de densidad inicial de S:  $\rho_S(0) = \sum_x p_S(x) |\psi_S(x)\rangle \langle \psi_S(x)|$ , así como  $|\psi'_S(x')\rangle$  diagonaliza  $\rho_S(\tau)$  como  $\rho_S(\tau) = \sum_x p'_S(x) |\psi'_S(x')\rangle \langle \psi'_S(x')|$ . Si definimos la producción de entropía estocástica asociada con la transición de  $z := (x, y)$  a  $z' := (x', y')$  donde  $x$  es el estado del sistema  $S$  y  $y$  el estado del baño térmico  $B$ , como [10]

$$\sigma(z, z') := \Delta S - \beta Q = \log p_s(x) - \log p'_s(x') - \beta(E_B(y) - E_B(y')). \quad (64)$$

Donde  $\beta = 1/k_B T$ . Los dos primeros términos representan el cambio de entropía estocástica del sistema y los dos últimos términos dan el calor estocástico. La probabilidad conjunta de que se observen los resultados de medición  $z$  y  $z'$  es dada por [10]:

$$p(z, z') = p(z' \leftarrow z) p_S(x) p_B^G(y). \quad (65)$$

Aquí  $p(z' \leftarrow z) := |\langle \psi'_S(x') | \otimes \langle E_B(y') | U_{SB} | \psi_S(x) \rangle \otimes | E_B(y) \rangle|^2$  es la probabilidad de transición de  $z$  a  $z'$  y  $p_B^G(y) = \exp(-\beta_B(y)) / Z_B$  es la distribución de Gibbs del baño. La densidad de probabilidad de que  $\sigma(z, z')$  tome un valor particular  $\sigma$  viene dada por [10]:

$$P(\sigma) = \sum_{z, z'} \delta(\sigma - \sigma(z, z')) p(z, z'). \quad (66)$$

Definidas estas cantidades y el protocolo de medición proyectiva ahora se introduce el protocolo hacia atrás (tiempo invertido) con el fin de obtener al FT cuántica. La distribución de probabilidad hacia atrás correspondiente  $p(z, z)$  es:

- (i) Partimos de un estado etiquetado por  $z = (x, y)$  con una probabilidad  $p'_S(x') \rho_B^G(y')$ .
- (ii) La evolución temporal del protocolo hacia atrás viene dada por  $\tilde{U}_{SB}$ , que conecta el estado inicial del proceso hacia atrás  $|\tilde{\psi}'_S(x')\rangle \otimes |\tilde{E}_B(y')\rangle$  a su estado final  $|\tilde{\psi}_S(x)\rangle \otimes |\tilde{E}_B(y)\rangle$



Aquí,  $|\tilde{\phi}\rangle := \tilde{\Theta}|\phi\rangle$  para  $\tilde{\Theta}$  el operador anti-unitario de inversión de tiempo, y  $\tilde{U}_{SB} := \text{Exp}(-\frac{i}{\hbar} \int_t^\tau H_{tot}(t) dt)$  con  $H_{tot}(t) = \tilde{\Theta}H_{tot}(t)\tilde{\Theta}$  siendo el hamiltoniano invertido en el tiempo. Así la distribución de probabilidad hacia atrás será [10]:

$$\tilde{p}(z, z') = \tilde{p}(z' \leftarrow z) p_S(x')' p_B^G(y') \quad (67)$$

donde  $\tilde{p}(z' \leftarrow z) := |\langle \tilde{\psi}_S(x) | \otimes \langle \tilde{E}_B(y) | \tilde{U}_{SB} | \tilde{\psi}'_S(x) \rangle|^2$  es la probabilidad de transición hacia atrás de  $z$  a  $z'$ . De la unitaridad de la evolución temporal de SB y la relación  $\tilde{\Theta}\tilde{U}_{SB}\tilde{\Theta} = U_{SB}^\dagger$  [10].

la simetría de inversión de tiempo entre las probabilidades de transición hacia adelante y hacia atrás se mantiene [10]:

$$p(z' \leftarrow z) = \tilde{p}(z \leftarrow z') \quad (68)$$

Y por tanto se obtiene el FT

$$\frac{\tilde{p}(z, z')}{p(z, z')} = e^{-\sigma(z, z')}. \quad (69)$$

De esta ecuación se pueden derivar otros tipos de teoremas de fluctuación, como el de Kurchan–Tasaki–Crooks [27],

$$\frac{\tilde{P}(-\sigma)}{P(-\sigma)} = e^{-\sigma} \quad (70)$$

el cual es el análogo cuántico del FT de Crooks [6]. Para  $\tilde{P} := \sum_{z, z'} \delta(\tilde{\sigma}(z, z') + \sigma) \tilde{p}(z, z')$  la distribución de probabilidad de producción de entropía  $-\sigma$  en el proceso hacia atrás, donde  $\tilde{\sigma} = \ln \tilde{p}(z, z') - p(z, z')$  es la producción de entropía estocástica hacia atrás. En esta igualdad de Crooks se puede notar que la probabilidad de producción de entropía negativa es exponencialmente pequeña. [10]

Si utilizamos la condición de normalización de la distribución hacia atrás en el tiempo

$$\langle e^{-\sigma} \rangle = \sum_{z, z'} p(z, z') e^{-\sigma(z, z')} = \sum_{z, z'} \tilde{p}(z, z') = 1$$

la ecuación (69) se puede reescribir como

$$\langle e^{-\sigma} \rangle = 1 \quad (71)$$

que reproduce la segunda ley, aplicando la desigualdad de Jensen  $\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}$ . Y además se puede ver que la derivación de la segunda ley basada en la FT cuántica es la misma que la basada en la no negatividad de la entropía relativa cuántica [10].

En el caso en que el estado inicial del sistema este dado por la distribución de Gibbs  $\rho_S(0) = \rho_S^G(0)$  es posible derivar la igualdad de Jarzynski [21]. Se define el trabajo estocástico como [10]

$$W(z, z') = (E'_S(x') + E_B(y')) - (E_S(x) + E_B(y)). \quad (72)$$

De esta última ecuación se observa que el trabajo estocástico  $W$  no se puede obtener a partir de una medición de proyección de un solo observable. Para  $E_S(x)$  y  $E'_S(x')$  las energías

inicial y final del sistema, respectivamente. La distribución de probabilidad de trabajo se define como [10]

$$P(W) = \sum_{z, z'} \delta(W - W(z, z')) p(z, z'). \quad (73)$$

Cuando los estados inicial y final del sistema están dados por las distribuciones de Gibbs, la producción de entropía está dada por la diferencia entre el trabajo y la energía libre de equilibrio:  $\sigma(z, z') = \beta(W(z, z') - \Delta F_S^{eq})$ . por lo que  $\langle e^{-\sigma} \rangle = 1$  se puede reescribir como

$$\langle e^{-\beta(W - \Delta F_S^{eq})} \rangle = 1. \quad (74)$$

Esta última ecuación sigue siendo válida cuando el estado final del sistema se desvía de la distribución de Gibbs [10].

Como hemos observado los teoremas de fluctuación también son válidos para sistemas de estocásticos cuánticos de no equilibrio. Y por tanto, los FT no dependen del determinismo de la dinámica implícita. Y además es posible afirmar que la relación de trabajo de Crooks y la igualdad de Jarzynski son válidas para todos los tiempos para los sistemas que comienzan en equilibrio.

## 6.4. Otros Esquemas de medición y sus limitantes

El esquema TPM aunque de utilidad, resulta que tiene limitaciones y algunas de estas son: [10]

1. Las mediciones de energía proyectiva son difíciles de implementar en ciertas configuraciones experimentales.
2. TPM es invasivo y puede perturbar el estado sobre el que actúa. En particular, la primera medición de energía proyecta el estado inicial en la base propia de energía, destruyendo así posibles términos fuera de la diagonal. Esto evita la posibilidad de capturar evoluciones puramente coherentes, es decir, efectos de interferencia debido a la coherencia inicial en el estado.
3. Los cambios de energía promedio son respetados por el proceso de medición. Se exige que el cambio de energía promedio predicho por el protocolo  $\mathcal{P}$  sea igual al cambio de energía promedio inducido por  $U$  en  $\rho$ :

$$\sum_W W p(w|\mathcal{P}) = \text{Tr}(U \rho U^\dagger H_B) - \text{Tr}(\rho H_A), \quad \forall \rho$$

para todos los estados, incluidos los estados con coherencias iniciales. Con esto se exige que la acción de retroceso de medición sea pequeña, para que el trabajo promedio no sea modificado por el esquema de medición utilizado para construir la distribución de probabilidad de trabajo.

Existen 3 requisitos que los esquemas de medición deben considerar, los cuales no se pueden satisfacer simultáneamente como se verá en el siguiente teorema. [10]

**Teorema 1:** No existe un protocolo  $\mathcal{P}$  que satisfaga 1, 2 y 3 para todo  $\rho$ ,  $U$  y hamiltonianos  $H_A$ ,  $H_B$ . La notación indica que la evolución del hamiltoniano está dada por algún parámetro de control  $\lambda$  por lo que  $A = \lambda_0$  es el valor inicial del parámetro y  $B = \lambda_\tau$  para el valor final del parámetro. [10]

Esto muestra que construir un esquema de medición para definir los procesos de medición de trabajo es difícil. Esto motivó a proponer ciertos requisitos que los esquemas de medición deben considerar, los cuales son [10]:

1.- Existe una medida valorada por el operador positivo (POVM), es decir, un conjunto de operadores positivos  $\Pi_W$ , dependientes de  $H_A$ ,  $H_B$  y  $U$  pero no  $\rho$ , que satisfacen:

$$p(W|\mathcal{P}) = \text{Tr}(\rho \Pi_W) \quad \text{y} \quad \sum_W \Pi_W = 1. \quad (75)$$

2.- Acuerdo con el esquema TPM para estados iniciales no coherentes. El segundo requisito se basa en el supuesto de que el esquema TPM produce estadísticas para estados diagonales, es decir

$$p(W|\mathcal{P}) = p(W|\mathcal{P}_{TPM}) \quad \forall \rho \text{ tal que } [\rho, H_A] = 0. \quad (76)$$

3. Los cambios de energía promedio son respetados por el proceso de medición. Finalmente, se exige que el cambio de energía promedio predicho por  $\mathcal{P}$  sea igual al cambio de energía promedio inducido por  $U$  en  $\rho$ :

$$\sum_W W p(W|\mathcal{P}) = \text{Tr}(U \rho U^\dagger H_B) - \text{Tr}(\rho H_A) \quad \forall \rho. \quad (77)$$

Dado el Teorema 1, se tiene que el trabajo promedio no coincide con el cambio de energía promedio del proceso no perturbado, o la distribución no está de acuerdo con el TPM para estados diagonales por lo que se requiere otros protocolos que compensen estos dos extremos. [10]

#### 6.4.1. Operador de trabajo

Apartir de la ecuación de la condición 3, se puede reescribir la expresión del lado derecho como  $\text{Tr}(\rho(U^\dagger H_B U - H_A))$  haciendo esto se puede definir el operador de trabajo como

$$\hat{W} = U^\dagger H_B U - H_A. \quad (78)$$

Este operador es hermitiano por lo que se puede diagonalizar como  $\hat{W} = \sum_i \tilde{W}_i \Pi_i$ , aquí los valores propios del trabajo se pueden identificar como  $\tilde{W}_i$ , y las probabilidades correspondientes  $\text{Tr}(\rho \Pi_i)$ . Entonces se define la probabilidad [10]

$$p_{OW} = \sum_i \text{Tr}[\rho \Pi_i] \delta(W - \tilde{W}_i). \quad (79)$$

Se tiene que este operador de trabajo satisface las condiciones 1 y 3 pero no satisface la condición 2 [10].

### 6.4.2. POVM según el estado inicial

Dado que el esquema TPM se proyecta sobre la base del hamiltoniano, destruye toda coherencia, de modo que el estado al que se aplica al unitario  $U$ , no es el inicial. Pero, si se conoce el estado inicial, siempre se puede determinar la base en la que es diagonal y realizar una medición proyectiva sobre esa base. Entonces, no se destruye la coherencia durante la primera medición y se puede obtener una distribución de probabilidad que satisfaga las condiciones 2 y 3. Sin embargo, la dependencia del estado inicial viola directamente la condición 1 [10].

### 6.4.3. Medidas colectivas

Otro enfoque, es aplicar una medición colectiva en  $N$  copias del estado, cada una de las cuales experimenta la misma evolución unitaria. Dado que la medición actúa sobre  $N$  copias, es convexa en todo el estado  $\rho^{\otimes N}$  pero ya no es convexa a nivel local de  $\rho$ , esto es importante por que, las fluctuaciones medidas son simplemente la combinación convexa de las observadas en los protocolos individuales [10]. Por lo que para las mediciones globales, es necesario adaptar las tres condiciones mencionadas.

1. Existe una medida valorada por el operador positivo (POVM), es decir, un conjunto de operadores positivos  $\Pi_W$ , dependiente de  $H_A$ ,  $H_B$  y  $U$  pero no  $\rho$ , que satisface [10]

$$p(W|\mathcal{P}) = Tr(\rho^{\otimes N} \Pi_W), \quad \sum_W \Pi = \mathbb{I}. \quad (80)$$

2. El protocolo N-copias recupera el esquema TPM de copia única para estados diagonales, es decir,

$$Tr(\rho_{diag}^{\otimes N} \Pi^i) = Tr(\rho_{diag} \Pi_{diag}^i) \quad \forall \rho_{diag} \text{ tal que } [\rho_{diag} H_A] = 0. \quad (81)$$

3. Los cambios de energía promedio son respetados por el proceso de medición. El cambio de energía promedio es igual al cambio de energía promedio de una sola copia inducido por  $U$  en  $\rho$ :

$$\sum_W W Tr(\rho_{diag}^{\otimes N} \Pi_W) = Tr(U \rho U^\dagger H_A) - Tr(\rho H_A) \quad \forall \rho \quad (82)$$

cuando se consideran mediciones globales, existe una retroacción intrínseca en las mediciones del trabajo cuántico. Sin embargo, las mediciones globales permiten mejoras, en el sentido de que se pueden diseñar mediciones en  $\rho^{\otimes N}$  que satisfagan exactamente 1 y 2, y conduzcan así a una energía promedio más cercana a satisfacer la ecuación anterior, en comparación con el caso de una sola copia. [10]

Este esquema de medición colectivase ha aplicado a dos copias del estado y ha sido sugerido

$$M_\lambda^{(i,j)} = |i\rangle\langle i| \otimes (\langle i|T_j|i\rangle\mathbb{I} + \lambda T_j^{(off-diag)}). \quad (83)$$

Para  $T_j = U^\dagger j' \langle j'|U, T_j^{(off-diag)}$  es la parte fuera de la diagonal de  $T_j$  en la base de  $H_A$  y  $\lambda \in [0, 1]$  es un parámetro que puede depender de la  $U$ . Los  $M_\lambda^{(i,j)}$  son elementos POVM que actúan sobre dos copias del estado, de forma que  $P_\lambda^{(i,j)} = Tr(M_\lambda^{(i,j)} \rho^{\otimes 2})$  es la probabilidad asignada al costo de trabajo  $w^{(i,j)}$  dado en la ecuación anterior. Este esquema de medición colectiva tiene algunas propiedades que resultan atractivas [10]

- Satisface las condiciones 1 y 2.
- El segundo término de (83) trae información sobre la parte puramente coherente de la evolución, extendiendo así el esquema estándar de TPM.
- La medición global (83) se puede expresar como dos mediciones independientes, específicamente una medición de energía proyectiva en la primera copia, y una medición no proyectiva en la segunda copia que depende de  $U$ . Midiendo cada copia por separado, uno antes y otro después de la evolución, se puede reducir la retroacción de la medición.

## 7. Conclusiones: hacia teoremas de fluctuación en sistemas átomo-campo

Hemos realizado un recorrido a lo largo de los teoremas de fluctuación clásicos y cuánticos así como su relación para abordar el problema de la definición de trabajo y calor. El desarrollo de estos teoremas ha motivado la realización de diversas generalizaciones entre ellas las realizadas por Mur-Petit et al. [26] en la que los autores presentan versiones generalizadas de las relaciones de fluctuación de trabajo cuántico de Tasaki-Crooks y Jarzynski, para estudiar la dinámica fuera de equilibrio de sistemas con un número de cargas arbitrario [1]. O el realizado por M.Campisi et al. [29] en un sistema cuántico abierto de dos niveles con un fuerte acoplamiento en un oscilador armónico. Esto motiva a dar un siguiente paso en dirección hacia una investigación centrada en abordar sistemas fuertemente interactuantes. Un ejemplo accesible para su estudio es el de interacción luz-materia con grados de libertad colectivos en el contexto de las relaciones de fluctuación de trabajo [26] es el Hamiltoniano de Tavis-Cummings [22]:

$$\hat{H} = \omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega J_z + \frac{\gamma}{\sqrt{N}} (+\hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{J}_+) \quad (84)$$

donde  $\hat{a}(\hat{a}^\dagger)$  es el operador de aniquilación (creación) de los fotones y  $\hat{J}_\mu$  con  $\mu = z, \pm$ ; son operadores de pseudoespín que describen los grados atómicos colectivos,  $\omega$  es la frecuencia de un modo de radiación electromagnética,  $\omega_0$  es la energía de transición entre los dos niveles y  $\gamma$  es el acoplamiento luz-materia. Este modelo describe  $N$  átomos de dos niveles interactuando con un modo de radiación electromagnética dentro de una cavidad. Y con esto se busca extender el estudio de las relaciones de fluctuación de trabajo a sistemas bidimensionales, y determinar el rol de las interacciones en estas relaciones.

## Referencias

- [1] J. Mur-Petit y A. Relaño y R. A. Molina y D. Jaksch. “Revealing missing charges with generalised quantum fluctuation relations”. En: *Nature Commun.* 9(1) (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-04407-1. URL: <https://scipost.org/10.21468/SciPostPhysProc.3.024>.
- [2] J.A Agredo. “Semigrupos cuánticos de Markov: Pasado, presente y futuro”. En: *Orinoquia* 21 (Abril de 2017). DOI: <https://doi.org/10.22579/20112629.427>.
- [3] T. Albash y col. “Fluctuation theorems for quantum processes”. En: *Phys. Rev. E* 88 (sep. de 2013), pág. 032146. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.032146.
- [4] S.M. Barnett. *Quantum Information*. Oxford Master Series, 2009.
- [5] H-P. Breuer y Petruccione F. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, 2003.
- [6] G.E. Crooks. “Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems”. En: *Journal of Statistical Physics* 90 (mar. de 1998). DOI: 10.1023/A:1023208217925.
- [7] M. Dirkmann. *Thermodynamics of the Micromaser (Master)*.
- [8] Zemansky M.W. y Dittman R. H. *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill, 1997.
- [9] R. Prabhakar y S.R. Williams y D.J. Searles. E.M. Sevick. “Fluctuation Theorems”. En: *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2007).
- [10] Binder F. y col. *Thermodynamics in the Quantum Regime*. Springer, 2018.
- [11] A.J. Roncaglia y F. Cerisola y J.P. Paz. “Work Measurement as a Generalized Quantum Measurement”. En: *Phys.Rev.Lett.* 113 (dic. de 2014), pág. 250601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.250601.
- [12] D. Collin y F. Ritort y C. Jarzynski y S.B. Smith y I. Tinoco Jr. y C. Bustamante. “Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies”. En: *Nature* 437 (sep. de 2005). DOI: 10.1038/nature04061.
- [13] G. Gallavotti y E. G. D. Cohen. “Dynamical Ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics”. En: *Phys. Rev. Lett.* 74 (14 abr. de 1995), págs. 2694-2697. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.2694. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.2694>.
- [14] L. García-Colín. *Introducción a la termodinámica clásica*. 4.<sup>a</sup> ed. Trillas, 2019.
- [15] S. R. Groot y Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [16] Spohn H. “An algebraic condition for the approach to equilibrium of an open N-level system”. En: *Lett. Math. Phys.* 2 (ago. de 1977).
- [17] Callen y Herbert B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley y Sons, 1985.
- [18] Gemmer J., Michel M. y Mahler G. *Quantum Thermodynamics. Lecture Notes in Physics Vol. 784*. Springer-Verlag, 2009.

- [19] C. Bustamante y J. Liphardt y F. Ritort. “The Nonequilibrium Thermodynamics of Small Systems”. En: *Physics Today* 58 (2005). DOI: 10.1063/1.2012462. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2012462>.
- [20] E.O. Domínguez y J.M. Roig y S.M. Artés. *Probabilidad y Economía 3. Procesos estocásticos*. Sanz y Torres, S.L., 2014.
- [21] C. Jarzynski. “A nonequilibrium equality for free energy differences”. En: *Phys. Rev. Lett.* 78 (oct. de 1996), pág. 2690. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.2690.
- [22] E.T. Jaynes y F.W. Cummings. “Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser”. En: *Proceedings of the IEEE* 51.1 (1963), págs. 89-109. DOI: 10.1109/PROC.1963.1664.
- [23] Klages R. y Just W. y Jarzynski C. *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems*. Wiley-VCH, 2013.
- [24] O. Lombardi y L. Vanni. “Medición cuántica y decoherencia: ¿qué medimos cuando medimos?” En: *scientle studia*, 2010.
- [25] M. Paternostro M.G. Díaz G. Guarnieri. “Quantum Work Statistics with Initial Coherence”. En: *entropy* 22 (jun. de 2020). DOI: 10.3390/e22111223. URL: <https://doi.org/10.3390/e22111223>.
- [26] J. Mur-Petit y col. “Fluctuations of work in realistic equilibrium states of quantum systems with conserved quantities”. En: *SciPost Phys. Proc.* (3 2020), pág. 24. DOI: 10.21468/SciPostPhysProc.3.024. URL: <https://scipost.org/10.21468/SciPostPhysProc.3.024>.
- [27] P. Talkner y P. Hanggi. “The Tasaki-Crooks quantum fluctuation theorem”. En: *J. Phys.* A40 (mayo de 2007), F569. DOI: 10.1088/1751-8113/40/26/F08.
- [28] M. Campisi y P. Hänggi y P. Talkner. “Quantum fluctuation relations: Foundations and applications”. En: *Reviews of Modern Physics* 83 (2011), pág. 771.
- [29] M. Campisi y P. Hänggi y P. Talkner. “Thermodynamics and fluctuation theorems for a strongly coupled open quantum system: an exactly solvable case”. En: *J. Phys. A: Math. Theor.* 42 (2009), pág. 392002. DOI: 10.1088/1751-8113/42/39/392002.
- [30] M. Esposito P. Strasberg y G. Schaller y T. Brandes. “Quantum and information thermodynamics: A unifying framework based on repeated interactions”. En: *Phys. Rev. X* 7 (2017), pág. 021003. DOI: 10.1103/PhysRevX.7.021003.
- [31] M.H. Partovi. “Quantum thermodynamics”. En: *Phys. Lett. A* 137 (9 jun. de 1989). URL: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(89\)90221-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(89)90221-1).
- [32] A. Peres. *Quantum Theory: Concepts and methods*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [33] J. Preskill. *Lecture notes for Quantum Computation*. Caltech, 2018.
- [34] J. Liphardt y S. Dumont y S.B. Smith y I. Tinoco Jr. y C. Bustamante. “Equilibrium Information from Nonequilibrium Measurements in an Experimental Test of Jarzynski’s Equality”. En: *Science* 296 (5574 jun. de 2002), pág. 1832. DOI: 10.1126/science.1071152.

- [35] K.W. Murch y S.J. Weber y C. Macklin y I. Siddiqi. “Observing single quantum trajectories of a superconducting quantum bit”. En: *Nature* 502 (oct. de 2013). DOI: 10.1038/nature12539.
- [36] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [37] Debra J. Searles y Denis J. Evans. “Fluctuation theorem for stochastic systems”. En: *Phys. Rev. E* 60 (1 jul. de 1999), págs. 159-164. DOI: 10.1103/PhysRevE.60.159. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.159>.
- [38] H.B. Callen y T.A. Welton. “Irreversibility and Generalized Noise”. En: *Phys.Rev.* 83 (jun. de 1951). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.34>.
- [39] S. Pal y T.S. Mahesh y B.K. Agarwalla. “Experimental verification of quantum heat exchange fluctuation relation”. En: *Phys. Rev. A* 100 (nov. de 2019), pág. 042119. DOI: 10.1103/PhysRevA.100.042119.
- [40] Peter Talkner y Peter Hänggi. “Fluctuation theorems: Work is not an observable”. En: *Phys. Rev. E* 75 (2 mayo de 2007), pág. 050102. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.050102.
- [41] Ta-You Wu. “Boltzmann’s H Theorem and the Loschmidt and the Zermelo Paradoxes”. En: *International Journal of Theoretical Physics* 14 (5 dic. de 1975). DOI: 10.1007/BF01807856.