



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

cap

COMISIÓN  
ACADÉMICA  
DE POSGRADO



# Algunos aspectos de la termodinámica cuántica fuera del equilibrio

Andrés Vallejo

Programa de Doctorado en Física Udelar-PEDECIBA

Instituto de Física

Facultad de Ciencias

Universidad de la República

Orientador: Dr. Alejandro Romanelli

Co-orientador: Dr. Raúl Donangelo

Montevideo, octubre del 2021





UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

cap

COMISIÓN  
ACADÉMICA  
DE POSGRADO



# Algunos aspectos de la termodinámica cuántica fuera del equilibrio

Autor: Andrés Mario Vallejo Preste

Tesis presentada para cumplir los requerimientos del grado de Doctor en Física en el marco del programa de posgrado UdelaR-PEDECIBA

Orientador: Dr. Alejandro Romanelli

Co-orientador: Dr. Raúl Donangelo

Tribunal:

Dr. Arturo Lezama (UdelaR, Uruguay)

Dr. Renato Portugal (Laboratório Nacional de Computação Científica, Brasil)

Dr. Armando Pérez (Universitat de València, España)

Dr. Gabriel Usera (UdelaR, Uruguay)

Dr. Alejandro Romanelli (UdelaR, Uruguay)

Suplente: Dr. Daniel Ariosa (UdelaR, Uruguay)

Montevideo, octubre del 2021







# Resumen

A pesar de los enormes avances ocurridos en las últimas décadas, algunos aspectos de la termodinámica en el régimen cuántico continúan sin una solución universalmente aceptada por la comunidad científica. Entre los múltiples problemas en abierto, se destaca la ausencia de un acuerdo sobre cuáles son las variables canónicas más adecuadas para realizar una descripción termodinámica de los procesos que ocurren en ese régimen. Esto se vuelve particularmente problemático al considerar aquellas cantidades que son dependientes de la trayectoria, como el calor o el trabajo, aspecto al que está dedicada esta tesis. Este problema es abordado efectuando la comparación entre el marco teórico más extendido en lo que refiere a estas cantidades, inspirado en la interpretación estadística del calor y el trabajo, y que denominamos *paradigma estándar*, y una propuesta reciente, más próxima a la formulación original de Clausius, que denominamos *paradigma alternativo*. Para ello, comenzamos explorando la termodinámica de los sistemas de dos niveles, tanto en abstracto como en modelos concretos, incluyendo el estudio de otros conceptos como el de temperatura, calor específico y entropía generada, dentro del contexto de cada paradigma. Los resultados del análisis muestran que las nociones de calor y trabajo alternativas resuelven algunas inconsistencias de la formulación estándar. En particular, mostramos que la formulación alternativa incluye una contribución relevante de trabajo no considerada como tal en la formulación estándar, vinculada a la coherencia del sistema. A continuación, abordamos el estudio de los sistemas de dimensión arbitraria desde el punto de vista del paradigma alternativo. Mostramos que la potencia mecánica puede interpretarse como un observable cuántico, y que su valor esperado representa la cota inferior de una relación de incertidumbre entre el Hamiltoniano real del sistema, y el Hamiltoniano efectivo que genera la rotación de los autovectores del operador densidad. Finalmente, mostramos que la adopción del paradigma alternativo permite abordar el problema de la temperatura de un modo similar al tratamiento clásico. Ello nos permite identificar un conjunto de estados para los cuales la temperatura, como factor integrante del calor, se encuentra bien definida. Sorprendentemente, este conjunto incluye no sólo a los estados de equilibrio térmico clásicos, sino también otros que poseen coherencia en la base de energías, por lo que pueden ser considerados estados cuánticos por naturaleza.

**Palabras clave:** Termodinámica cuántica, calor, trabajo, temperatura, información





# Abstract

Despite the great advances occurred in the last decades, some aspects of thermodynamics in the quantum regime continue without a universally accepted solution. Among the many open problems, the absence of an agreement regarding which are the most suitable canonical variables to carry out a thermodynamic description of the processes that occur in that regime stands out. This becomes particularly problematic when considering quantities that are path-dependent, such as heat or work, an aspect to which this thesis is dedicated. This problem is addressed by comparing the most extended theoretical framework regarding these quantities, which is inspired by the statistical interpretation of heat and work, and which we call *the standard paradigm*, and a recent proposal, closer to Clausius's original formulation, which we refer to as *the alternative paradigm*. With this aim, we begin by exploring the thermodynamics of two-level systems, both in abstract and in concrete models, including the study of other concepts such as temperature, specific heat and entropy production, within the context of each of the two paradigms. The results of the analysis show that the alternative notions of heat and work resolve some inconsistencies of the standard formulation. In particular, we show that the alternative formulation includes a relevant contribution of work, linked to the coherence of the system, which is not considered as such in the standard formulation. Next, we focus on the study of arbitrary-dimensional systems from the point of view of the alternative paradigm. We show that the mechanical power can be interpreted as a quantum observable, and that its expected value represents the lower bound of an uncertainty relation between the real Hamiltonian of the system, and the effective Hamiltonian that generates the rotation of the density operator's eigenvectors. We also show that the adoption of the alternative paradigm allows us to analyze the temperature concept in a way similar to the classical treatment. This allows us to identify a set of states for which the temperature, as the integrating factor of heat, is well defined. Surprisingly, this set includes not only the classic thermal equilibrium states, but also other states which present coherence in the energy eigenbasis, so they can be considered quantum states by nature.

**Keywords:** quantum thermodynamics, heat, work, temperature, information



# Índice general

## Capítulo 1

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Emergencia del comportamiento termodinámico en sistemas macroscópicos. . . .	2
1.2. Termodinámica e información . . . . .	5
1.3. La termodinámica cuántica como una teoría de recursos . . . . .	7
1.4. Sobre este trabajo . . . . .	8

## Capítulo 2

<b>Elementos de Mecánica Cuántica</b>	<b>11</b>
2.1. Postulados de la mecánica cuántica . . . . .	11
2.1.1. Espacio de estados . . . . .	11
2.1.2. Evolución . . . . .	12
2.1.3. Observables y Medidas . . . . .	12
2.2. Entrelazamiento . . . . .	14
2.3. Mezclas estadísticas: el operador densidad . . . . .	15
2.4. Paréntesis: el principio de incertidumbre . . . . .	17
2.5. Sistemas abiertos . . . . .	18
2.5.1. Operador densidad reducida . . . . .	18
2.5.2. Evolución . . . . .	19
2.6. Qubits . . . . .	20

## Capítulo 3

<b>Elementos de Termodinámica</b>	<b>25</b>
3.1. Sistemas, estados, procesos y postulado de estado . . . . .	25

3.2. Equilibrio térmico, ley cero y la temperatura como propiedad termodinámica . .	26
3.3. Calor, trabajo, energía interna y primera ley . . . . .	27
3.4. Segunda ley . . . . .	28
3.5. Entropía: enfoque clásico . . . . .	29
3.6. Interpretación estadística de la termodinámica . . . . .	31
3.7. Algunos resultados en el régimen cuántico . . . . .	33
3.7.1. Calor, trabajo y energía interna . . . . .	33
3.7.2. Entropía de von Neumann . . . . .	34
3.7.3. Entropía generada . . . . .	35

## Capítulo 4

<b>Termodinámica del qubit</b>	<b>39</b>
4.1. Preliminares . . . . .	39
4.1.1. Propiedades termodinámicas . . . . .	39
4.1.2. Postulado de estado . . . . .	39
4.2. Energía interna, calor, trabajo y primera ley . . . . .	40
4.3. Temperatura . . . . .	41
4.4. Calor específico . . . . .	44
4.5. Generación de entropía . . . . .	46
4.5.1. Entropía generada intrínseca . . . . .	46
4.5.2. Entropía generada y correlaciones en un sistema de dos qubits . . . . .	47
4.5.3. Entropía generada intrínseca como pérdida de coherencia . . . . .	48
4.6. Ejemplos . . . . .	49
4.6.1. Átomo de dos niveles en un reservorio térmico: modelo de the Jaynes-Cummings . . . . .	49
4.6.2. Entropía generada en la caminata cuántica . . . . .	51

## Capítulo 5

<b>Un paradigma alternativo</b>	<b>57</b>
5.1. Partición de la energía intercambiada en calor y trabajo: un criterio basado en la entropía . . . . .	57
5.2. Termodinámica del qubit revisitada . . . . .	59
5.2.1. Calor y trabajo . . . . .	59

5.2.2.	Temperatura . . . . .	62
5.2.3.	Calor específico . . . . .	64
5.2.4.	Entropía generada . . . . .	65
5.3.	Ejemplos . . . . .	66
5.3.1.	Pure dephasing . . . . .	66
5.3.2.	Átomo de dos niveles en un baño térmico revisitado . . . . .	67
5.3.3.	Sistema de dos átomos intercambiando fotones . . . . .	68

## Capítulo 6

	<b>Algunos resultados en sistemas de dimensión arbitraria</b>	<b>73</b>
6.1.	La potencia mecánica como un observable cuántico . . . . .	73
6.1.1.	Operador Potencia . . . . .	73
6.1.2.	Discusion . . . . .	74
6.2.	Temperatura . . . . .	76
6.2.1.	Temperatura de un sistema de dos niveles revisitada . . . . .	77
6.2.2.	Existencia de estados de temperatura bien definida en sistemas de dimen- sión arbitraria . . . . .	78
6.2.3.	Otras cantidades termodinámicas . . . . .	80
6.2.4.	Formulación alternativa de la temperatura espectral . . . . .	81
6.2.5.	Ejemplo . . . . .	82

## Capítulo 7

	<b>Conclusiones</b>	<b>85</b>
--	---------------------	-----------



# Índice de figuras

1.1. Máquina de Szilard . . . . .	6
2.1. Esfera de Bloch . . . . .	21
4.1. Temperatura adimensional del qubit, en función del estado (paradigma estándar)	42
4.2. Superficies isotérmicas en la esfera de Bloch (paradigma estándar) . . . . .	44
4.3. Calor específico adimensional del qubit, en función del estado (paradigma estándar)	45
4.4. Temperatura, energía interna y entropía generada interna para un átomo de dos niveles interactuando con un campo térmico (paradigma estándar). . . . .	50
4.5. Temperatura y energía interna adimensionadas (átomo en campo térmico, paradigma estándar) . . . . .	50
4.6. Entropía generada (a) intrínseca, (b) en la frontera, (c) total, para un átomo en un campo térmico (paradigma estándar). . . . .	51
4.7. Trayectorias isotérmicas en la esfera de Bloch. . . . .	51
4.8. Evolución del vector de Bloch que describe el estado de la moneda. . . . .	54
4.9. Entropía de von Neumann, flujo de entropía y entropía generada en la caminata cuántica (caminante Gaussiano). . . . .	55
4.10. Entropía de von Neumann, flujo de entropía y entropía generada en la caminata cuántica (caminante con distribución uniforme). . . . .	56
5.1. Superficies isotérmicas en la esfera de Bloch para ambos paradigmas. . . . .	63
5.2. Calor específico adimensional en función del estado (paradigma 2). . . . .	65
5.3. Cantidades termodinámicas en ambos paradigmas, para un sistema de dos niveles interactuando con un campo electromagnético térmico. . . . .	68
5.4. Trayectoria del estado del átomo en la esfera de Bloch. . . . .	69
5.5. Trayectorias de los átomos en la esfera de Bloch, para un estado inicial descorrelacionado . . . . .	70
5.6. Cantidades termodinámicas para la evolución de los dos átomos considerada en la Fig. 5.5, en los dos paradigmas. . . . .	71
6.1. $T_{12}$ , $T_{13}$ , y $\tau$ (temperatura espectral), para un caminante Gaussiano con la moneda en un estado inicial simétrico. . . . .	83





# Capítulo 1

## Introducción

El enorme éxito alcanzado por la termodinámica clásica radica en su capacidad para describir correctamente el interjuego entre calor y trabajo, en procesos sufridos por sistemas complejos debido a su gran número de componentes, por medio de una formulación simple. Los pilares de esta formulación son, por un lado, la sencillez en la descripción del estado de los sistemas, empleando para ello un grupo reducido de propiedades observables, y, por otro lado, la potencia de sus leyes, un conjunto de enunciados intuitivos, basados en la experiencia, que desempeñan el papel de *axiomas* de la teoría. Si a ello agregamos la certeza de sus predicciones, su inagotable campo de aplicaciones, y el rol protagónico que desempeñó en la consolidación de la Revolución Industrial, ciertamente podemos afirmar que la termodinámica goza de un lugar de privilegio dentro del conjunto de las teorías físicas. En relación a esta última afirmación, vale la pena recordar que Einstein se refirió a la termodinámica como “la única teoría física de contenido universal sobre la que estoy convencido de que, en el marco de la aplicabilidad de sus conceptos básicos, nunca será derrocada” [1].

Sin embargo, la fortaleza asociada a su capacidad de describir los sistemas mediante unos pocos observables macroscópicos se convierte en una debilidad al considerar sistemas alejados del límite termodinámico, ya que los valores promedio de aquellas cantidades presentarán fluctuaciones no despreciables de origen térmico. La situación empeora si las dimensiones del sistema se reducen aún más, ya que las fluctuaciones cuánticas (así como otros efectos típicos de este régimen) también comenzarán a jugar un papel importante. Por ser una teoría clásica, la termodinámica no puede dar cuenta de estos efectos de un modo natural. Considerando la demanda proveniente desde las áreas tecnológicas de caracterizar correctamente las conversiones de calor en trabajo en este régimen, resulta imperioso cuestionarse si las leyes de la termodinámica conservan su validez a escalas pequeñas, o si, en su defecto, deben ser modificadas, o completamente reformuladas.

En este contexto, suelen agruparse bajo la denominación de *termodinámica cuántica* a los estudios enfocados en la comprensión de los aspectos termodinámicos de sistemas que:

- poseen una cantidad de componentes relativamente pequeña, alejada del límite termodinámico,
- típicamente se encuentran fuera del equilibrio,
- debido a sus dimensiones, deben necesariamente ser descritos empleando la mecánica cuántica (MC).

De este modo, la termodinámica cuántica intenta completar el vacío existente entre los dominios

de la MC y de la termodinámica macroscópica.

La vinculación entre estas dos teorías puede rastrearse hasta los mismísimos albores de la MC. El propio Planck, en su célebre trabajo sobre la radiación del cuerpo negro, introdujo los cuantos de energía con el objetivo de garantizar que la entropía de la radiación resultara ser una función creciente, respetando de este modo la segunda ley de la termodinámica [2]. Siguiendo esta línea de pensamiento, Einstein observó que la radiación monocromática de baja densidad se comporta como si estuviera conformada por paquetes cuya energía es proporcional a la frecuencia de dicha radiación, apreciación que le permitió explicar el hasta el momento desconcertante *efecto fotoeléctrico* en el año 1905 [3]. A partir de ese momento la MC cobró vida propia, estableciéndose a principios de los años 30 como la teoría dominante del mundo microscópico.

Si bien a lo largo del siglo XX ocurrieron avances esporádicos, desde hace un par de décadas asistimos a un verdadero renacer del interés en estas cuestiones, fomentado en buena parte por el espectacular incremento de nuestra capacidad tecnológica, que ha permitido la realización de experiencias imposibles de ser realizadas unas décadas atrás. Recíprocamente, un rápido avance teórico es necesario para hacer frente a problemas tales como la miniaturización de los componentes electrónicos [4, 5, 6], o la implementación de la computación cuántica [7], cerrando de este modo un círculo virtuoso entre teoría y práctica. A continuación presentamos una lista (no exhaustiva) de algunos de los principales problemas que aborda la disciplina:

- la emergencia del comportamiento termodinámico, y en particular la explicación del comportamiento irreversible a partir de una dinámica microscópica reversible
- el rango de validez de las leyes de la termodinámica y las alternativas a su no universalidad fuera del límite termodinámico, en sistemas de dimensiones no macroscópicas, o incluso en sistemas cuánticos individuales
- la determinación de las *variables canónicas* más adecuadas para realizar una descripción termodinámica en el régimen descrito, y, en particular, cómo definir consistentemente aquellas cantidades que dependen de la trayectoria, como el calor o el trabajo
- la utilización de recursos propios del régimen cuántico (como el entrelazamiento o la coherencia) para mejorar el rendimiento de diversos procesos, y, en particular, la posibilidad de emplearlos para superar las eficiencias clásicas en la producción de trabajo útil.

La termodinámica cuántica aborda estos y otros problemas desde múltiples perspectivas, empleando herramientas provenientes de la propia mecánica cuántica de sistemas abiertos [8], así como de otras áreas, particularmente la *teoría de la información* y las *teorías de recursos*. Algunos de los problemas señalados y de los abordajes utilizados serán brevemente reseñados en las próximas subsecciones.

## 1.1. Emergencia del comportamiento termodinámico en sistemas macroscópicos.

Por estar basada puramente en la observación de procesos que ocurren a nivel macroscópico, la termodinámica clásica no contiene información sobre la dinámica que rige las componentes microscópicas del sistema. Realiza, en cambio, una descripción de tipo fenomenológico, que sólo es posible debido a una característica distintiva que presenta la Naturaleza a grandes escalas:

la tendencia universal de los sistemas en interacción a evolucionar de forma irreversible hacia situaciones de equilibrio, y, en particular, la ubicuidad del equilibrio térmico. Esta irreversibilidad de los procesos viene de la mano de un incremento permanente de la entropía total del universo, siendo el estado de equilibrio aquel que maximiza dicha cantidad, respetando las restricciones a las que está sometido el sistema. La observación de que los procesos ocurren espontáneamente en un sentido privilegiado (el que incrementa la entropía), y jamás en el sentido opuesto, suele denominarse *flecha del tiempo* (término acuñado por Eddington [9]), y es una de las manifestaciones más evidentes de la *segunda ley de la termodinámica*.

Sin embargo, desde una perspectiva mecanicista, el comportamiento irreversible debería poder ser explicado en última instancia a partir de la dinámica microscópica. El problema surge al observar que, tanto al considerar la mecánica clásica como la mecánica cuántica como teoría subyacente, la dinámica microscópica resulta ser *reversible*, en el sentido de que las ecuaciones de movimiento permanecen invariantes ante la operación de inversión temporal. Esta contradicción entre una dinámica microscópica reversible y la evolución macroscópica irreversible observada en la práctica fue planteada originalmente por Loschmidt, en el contexto de su crítica al célebre *Teorema H* de Boltzmann (décadas antes del surgimiento de la MC), por lo que recibe el nombre de *paradoja de Loschmidt* [10]. En el teorema, Boltzmann emplea la teoría cinética para demostrar que la entropía de un gas de partículas cuya interacción consiste en choques elásticos siempre crece, proporcionando de modo tentativo una demostración mecánica de la segunda ley [11].

La crítica de Loschmidt está basada en la observación de que a partir de una evolución particular del sistema (con un incremento de entropía asociado), la inversión de todas las velocidades en un instante dado conduciría a una evolución igualmente válida, debido a la simetría temporal de las ecuaciones, pero en la cual la entropía del universo debería decrecer. De este modo, la conclusión del teorema no podía desprenderse exclusivamente de la adopción de una dinámica microscópica reversible particular, sino que necesariamente debía estar sostenida por alguna hipótesis adicional.

Este tema fue objeto de un intenso intercambio entre los años 1894 y 1895 en la revista *Nature*, durante el cual se puso el foco en la aparentemente inofensiva hipótesis de *caos molecular* adoptada por Boltzmann, que presupone que las velocidades y las posiciones de las partículas que impactan se encuentran siempre descorrelacionadas durante la evolución [12]. Si bien esto puede ser una hipótesis de partida razonable, en los hechos los choques van produciendo correlaciones que, si bien están codificadas de un modo extremadamente complejo, no por ello son despreciables. De un modo sutil, la adopción de esta hipótesis introduce una ruptura de la simetría temporal, que resulta fundamental para el cumplimiento del teorema. La crítica de Loschmidt produjo una profunda impresión sobre Boltzmann; tal es así que sus esfuerzos por arrojar luz sobre el asunto derivaron en el descubrimiento de la célebre relación de proporcionalidad entre la entropía  $S$  y el logaritmo del número de microconfiguraciones compatibles  $\Omega$ , y la consecuente interpretación estadística de la segunda ley:

$$S \propto \log(\Omega). \tag{1.1.1}$$

En las últimas décadas se han producido avances notables en lo referido a la resolución de esta antigua paradoja, particularmente en el contexto de la denominada *termodinámica estocástica*, enfoque basado en la hipótesis de que sobre los constituyentes fundamentales del sistema actúan fuerzas de naturaleza aleatoria que producen una dinámica estocástica [13].

En primer lugar, destacamos el descubrimiento de una familia de teoremas denominados

teoremas de fluctuación [15, 16, 17, 18, 19, 20], que adoptan la forma general [20]:

$$\frac{\text{Prob}(S_{gen} = A)}{\text{Prob}(S_{gen} = -A)} = e^{At} \quad (1.1.2)$$

mostrando entonces que el cociente entre las probabilidades de observar una producción de entropía positiva,  $A$ , y su opuesta  $-A$ , al monitorear el sistema durante un tiempo  $t$ , es una exponencial positiva de argumento  $At$ . Debido al carácter extensivo de la entropía generada, este resultado, válido para sistemas arbitrariamente fuera del equilibrio, pone en evidencia las razones del cumplimiento de la segunda ley cuando el sistema posee dimensiones macroscópicas, y muestra que, en efecto, violaciones al enunciado clásico de la segunda ley son posibles en sistemas con pocas componentes y durante intervalos de tiempo muy pequeños. De este modo, los teoremas de fluctuación formalizan la idea de que la segunda ley es un enunciado de tipo estadístico, y permiten identificar bajo qué condiciones un sistema puede presentar un comportamiento alejado de lo que establecen los enunciados clásicos de dicha ley. De hecho, simulaciones computacionales y experimentos cuidadosamente diseñados han permitido detectar las fluctuaciones que predice el teorema [21].

Una de las ventajas de la formulación estocástica de la termodinámica radica en su capacidad de lidiar con procesos fuera del equilibrio. En este sentido, ocupa un papel central la célebre ecuación de Jarzynski [22, 23]:

$$e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}} = \langle e^{-\frac{W}{k_B T}} \rangle, \quad (1.1.3)$$

la cual permite obtener una propiedad de equilibrio (la variación de energía libre  $\Delta F$  entre el estado inicial a temperatura  $T$ , y el estado asociado al valor final del parámetro de control), en términos de un promedio que vincula los valores estocásticos del trabajo  $W$  requerido para implementar muchas realizaciones del proceso, que pueden estar arbitrariamente alejadas de la hipótesis cuasiestática que suele emplear la termodinámica clásica. Dado que para procesos fuera del equilibrio esta última sólo permite afirmar que  $W > \Delta F$ , la obtención de una igualdad válida en dicho régimen es un hecho destacable, que ha sido verificado experimentalmente en diversos sistemas [24]. También resulta notable que estos resultados obtenidos por la termodinámica estocástica son válidos, prácticamente sin modificación, para el caso de sistemas cuánticos aislados, y se generalizan fácilmente si la dinámica del sistema es abierta (ver la ref. [25] y los trabajos citados en ella).

El problema de la termalización también ha sido abordado desde una perspectiva puramente cuántica. El *teorema de recurrencia cuántico*, demostrado en el año 1958 bajo condiciones muy generales, establece que los sistemas cuánticos regresan infinitas veces a estados arbitrariamente próximos a su estado inicial [26]. De este resultado se desprende que en este régimen no sólo no son posibles las evoluciones que presenten un crecimiento monótono de la entropía, sino que ni siquiera es posible alcanzar estados de equilibrio. Lo cierto es que, contrariamente a lo sugerido por el teorema, sistemas regidos exclusivamente por la MC pueden presentar un comportamiento de tipo termodinámico, aunque bajo nociones más débiles de equilibración y termalización: *en promedio* (vinculada a la permanencia del estado en la cercanía de su promedio temporal), o *por intervalos* [27].

El propio Schrödinger ya abordó este problema con relativo éxito, y algunos de los resultados modernos sobre la equilibración de sistemas cuánticos son refinamientos de los argumentos presentados por él [14]. Es sabido, que, tanto nivel clásico como cuántico, si un sistema interactúa con un baño térmico y la estadística del sistema global es microcanónica, definida en el rango de energías  $(E, E + dE)$ , el sistema de interés quedará descrito por una distribución canónica. Sorprendentemente, en el régimen cuántico es posible mostrar un resultado mucho

más fuerte: para casi todo estado puro del sistema global seleccionado al azar con energía en dicho rango, el operador densidad reducida del subsistema, promediado en el tiempo, será canónico [28, 29]. Este resultado muestra que, a nivel cuántico, la distribución de Gibbs es incluso más inevitable que a nivel clásico, estableciendo la ubicuidad del equilibrio térmico también en este régimen.

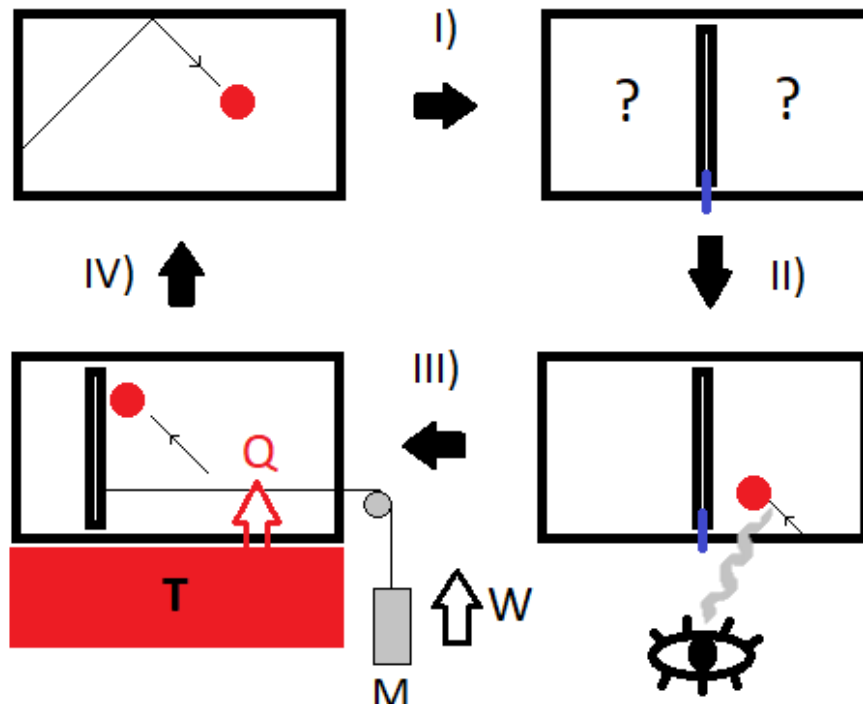
Estudios posteriores mostraron que bajo condiciones bastante generales, la equilibración en promedio del subsistema queda garantizada si la *dimensión efectiva* del ambiente (parámetro que cuantifica la cantidad de autoestados de energía del ambiente ocupados inicialmente) es suficientemente alta [30]. Dado que para ambientes macroscópicos el número de autoestados de energía con amplitud no nula es enorme, la equilibración en promedio de sistemas en contacto con ambientes macroscópicos resulta ser la regla y no una excepción. Una revisión abarcativa de los resultados modernos más relevantes en lo referido a la equilibración y termalización de sistemas cuánticos puede encontrarse en la referencia [27].

## 1.2. Termodinámica e información

Poco después de formulada definitivamente la segunda ley de la termodinámica, Maxwell, por medio de un experimento mental, mostró cómo la información podía ser empleada para reducir la entropía de un sistema aislado, contraviniendo de este modo la mencionada ley [31]. El experimento considera un gas en equilibrio térmico que ocupa dos compartimentos separados por una pared adiabática que presenta una pequeña abertura, y asume la existencia de una entidad (el célebre *Demonio de Maxwell* [32]) que es capaz de clasificar las moléculas del gas en función de su velocidad. Empleando esa información, el demonio controla el pasaje de moléculas a través de la abertura, permitiendo que aquellas que poseen una energía mayor que la energía media se acumulen en uno de los recintos, mientras que aquellas con energía menor que la media ocupan el recinto opuesto. Si la ventana carece de masa y está exenta de fricción, el protocolo descrito puede implementarse sin gasto de trabajo, por lo que el demonio es capaz de producir un gradiente de temperatura en un sistema en equilibrio, sin consumo de calor ni trabajo, lo que implica una reducción de la entropía total. El incumplimiento de la segunda ley en el experimento mental descrito ha sido objeto de debate hasta nuestros días, aunque existe un consenso en la opinión de que algún aumento de entropía (cuya magnitud es mayor que la disminución de entropía del gas) no ha sido considerado en el balance, como consecuencia de la no inclusión del demonio como parte del sistema.

El rol de la información en esta paradoja fue explicitado por primera vez por Leo Szilard [33], décadas antes de la formulación de la *teoría de la información* por parte de Shannon [34]. Szilard efectuó un análisis simplificado del problema, considerando un gas compuesto por una única molécula ocupando un recinto en equilibrio térmico con una reserva a temperatura  $T$  (ver Fig. (1.1)). Si dividimos el compartimento en dos recintos de igual volumen por medio de un tabique vertical móvil libre de fricción, como la partícula ocupará sólo una de las regiones, la expansión del gas se producirá contra el vacío, por lo que no se realizará trabajo. En cambio, nótese que si posteriormente a la introducción del tabique, el cual mantenemos fijo por medio de un tope (paso I)), efectuamos una medición para determinar de qué lado quedó ubicada la partícula (paso II)), podemos emplear esa información para asociar una carga al pistón, de forma tal que, al retirar el tope (paso III)), el movimiento del conjunto pistón-carga sea cuasiestático (esto puede lograrse de forma simple colgando la carga del mismo lado que fue detectada la partícula). Nótese que la condición de equilibrio térmico entre la molécula y la reserva implica que debe existir alguna interacción entre aquella y las paredes del recinto, de modo que la molécula adquiera cada vez la velocidad más probable de la distribución de Maxwell-Boltzmann

por contacto con dichas paredes, luego de transferirle energía y momento al tabique móvil. El análisis termodinámico de este ciclo es muy simple, y muestra que al finalizar el proceso y retirar el pistón (paso IV)), el gas habrá realizado un proceso cíclico extrayendo  $Q = k_B T \ln(2)$  unidades de calor de la reserva, que habrán sido convertidas íntegramente en trabajo mecánico empleado en elevar la carga, hecho que contraviene el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley. Desde otro punto de vista, es fácil notar que la entropía del universo disminuye, puesto que su variación coincide con la reducción de entropía de la reserva,  $\Delta S^{univ} = -Q/T = -k_B \ln(2)$ , debido a que el gas realiza un proceso cíclico.



**Figura 1.1:** Representación esquemática del ciclo ocurrido en el experimento mental de Szilard.

Dado el papel fundamental que desempeña la medición de la ubicación de la partícula para la realización del ciclo, Szilard, von Neumann [35], Brillouin [36, 37] y otros intentaron “exorcizar” al demonio atribuyéndole el incremento de entropía faltante al proceso de adquisición de información, argumentando que dicho proceso debía implicar un aumento de entropía de, al menos,  $\Delta S^{inf} = k_B \ln(2)$ , y que, en general, cualquier proceso que permita discernir entre  $n$  posibilidades igualmente probables tiene un costo en entropía de al menos  $k_B \ln(n)$ , salvaguardando de este modo la segunda ley. Particularmente influyente fue el trabajo de Brillouin [36], en el cual muestra que para el experimento clásico propuesto por Szilard, la detección de la molécula empleando fotones muy energéticos (por encima de la radiación térmica) en efecto implica una disipación de calor durante la detección, que compensa toda disminución de la entropía que pueda producirse por la acción del demonio. Esto dio lugar a una serie de trabajos en los se mostraba que distintas propuestas realistas de detección ponían en evidencia costos entrópicos no contemplados en primera instancia, por lo que la visión de que la entropía faltante se producía durante la adquisición de información fue la visión preponderante durante varias décadas.

Sin embargo, en los años 80, y a la luz de desarrollos vinculados a la termodinámica de la computación, ocurrió un cambio radical en la estrategia empleada en las tentativas de “exorcismo”, trasladándose la atención desde el proceso de adquisición de información (que se

mostró que puede ser implementado reversiblemente), al proceso de borrado. El punto clave fue la observación por parte de Landauer en el año 1961 de que los procesos lógicos empleados en la computación deben ser implementados en dispositivos físicos, y que, dado que ciertos procesos lógicos son irreversibles (en el sentido de que las salidas no permiten determinar unívocamente las entradas), su correspondiente realización física será también un proceso irreversible, pero ahora desde el punto de vista termodinámico. En particular, el proceso de borrado de un bit de información desconocida es un proceso lógicamente irreversible, ya que implica la transición desde un estado de entropía  $S = k_B \ln(2)$ , a otro estado fijo definido por convención (por ejemplo el estado 0), cuya entropía es cero. El protocolo de borrado debe ser tal que, al final de su aplicación, garantice que el bit finaliza en el estado definido por convención *con independencia del estado inicial*, es decir, sin requerir su lectura previa. Un simple balance de entropía muestra que esto puede lograrse respetando la segunda ley si se disipa una cantidad de calor mayor o igual a

$$Q = k_B T \ln(2), \quad (1.2.1)$$

siendo  $T$  la temperatura en los alrededores de la memoria, resultado conocido como *cota de Landauer* [38]. La vinculación entre este resultado y el viejo enigma propuesto por Maxwell surge de la observación de que, al realizar su tarea, el demonio debe registrar en su memoria la información acerca de la velocidad (o, en el caso de la máquina de Szilard, la ubicación de la partícula). Considerando por simplicidad este último caso, Bennett observó que para que el proceso global sea en efecto cíclico, *la memoria del demonio debe ser borrada*, y que el correspondiente calor disipado implica un incremento de entropía en el ambiente de la memoria que salvaguarda la segunda ley [39, 40].

Es importante aclarar que, a pesar del argumento expuesto por Landauer, el proceso de borrado no es inherentemente irreversible desde el punto de vista termodinámico, sino que puede, al menos en principio, ser implementado reversiblemente. Lo verdaderamente inevitable es la transferencia de calor desde la memoria hacia el ambiente, y si la misma ocurre en el monto dado por la Ec. (1.2.1), el incremento de la entropía termodinámica del ambiente compensará exactamente la reducción de entropía de la memoria, siendo en ese caso reversible el proceso global. Es interesante notar también que el proceso puede ocurrir a la inversa: una memoria en un estado bien definido puede randomizar la información que contiene como consecuencia de la absorción de calor desde el ambiente. La afirmación de que el principio de Landauer representa la solución definitiva a la paradoja de Maxwell no está exenta de controversia; sin embargo, su validez ha sido corroborada experimentalmente [41], y también ha sido generalizado al régimen cuántico [42], por lo que actualmente es considerado un principio bien establecido. Del mismo modo, implementaciones basadas en el espíritu de la máquina de Szilard han sido realizadas exitosamente [43], mostrando que la conversión de información en trabajo útil es, en efecto, posible. Descripciones más detalladas sobre el rol de la información en termodinámica, particularmente en el régimen cuántico, pueden encontrarse en las referencias [44, 45].

### 1.3. La termodinámica cuántica como una teoría de recursos

En los últimos años ha cobrado particular relevancia la interpretación de la termodinámica en el régimen cuántico como una *teoría de recursos*. Entendemos por recurso a cierta propiedad cuantificable, dependiente del estado del sistema, cuyo consumo posibilita la realización de alguna tarea de interés. Las teorías de recursos establecen una clasificación de los estados posibles del sistema en *free states* (los que no poseen el recurso) y *resource states* (aquellos

que sí lo poseen). En paralelo a esta clasificación, se define un conjunto de operaciones (*free operations*) que surgen de las restricciones naturales impuestas sobre el sistema, y que actúan de forma tal que el conjunto de *free states* se mantiene invariante ante estas operaciones (al actuar sobre dichos estados, no se crea el recurso). Luego, el objetivo de estas teorías es investigar cómo el recurso puede ser empleado, por medio de las operaciones permitidas, para realizar ciertas tareas de la forma más eficiente posible en términos del consumo del recurso. Ejemplos típicos de este enfoque son las teorías del entrelazamiento [46], la coherencia [47], y más recientemente del *steering* [48] o la *imaginariidad* [49]. Desde este punto de vista, la termodinámica cuántica puede entenderse como la teoría de la *atermicidad* como recurso para obtener trabajo útil. Si definimos el estado de un sistema por medio de la pareja  $(\rho, H)$ , donde  $\rho$  es su operador densidad, y  $H$  su Hamiltoniano, entonces, en presencia de un ambiente a temperatura  $T$ , los estados libres del recurso serán aquellos de equilibrio térmico con el ambiente, es decir, los estados de Gibbs del Hamiltoniano  $H$  a temperatura  $T$ . De modo similar, las operaciones permitidas son aquellas que, en situaciones de intercambio energético con el ambiente, preservan el valor esperado de la energía total, y se denominan *operaciones térmicas* [50, 51].

Este enfoque de la termodinámica cuántica ha permitido desarrollar un paradigma unificado en el que la ley cero emerge como una relación de equivalencia entre los estados térmicos, la primera ley define el tipo de operaciones que se puede realizar sobre el sistema, y la segunda ley se manifiesta mediante una serie de desigualdades que deben satisfacer un conjunto de energías libres generalizadas, y que permite especificar las transiciones posibles que el sistema puede efectuar [52]. Para sistemas clásicos, este conjunto de desigualdades se reduce a la disminución de la energía libre estándar  $F = E - TS$ , reobteniéndose de este modo a la segunda ley clásica [52]. Otro de los éxitos de esta formulación ha sido la obtención de la primera demostración teórica de la *tercera ley de la termodinámica*, que establece la incapacidad de alcanzar el cero absoluto en una cantidad finita de etapas, empleando un tiempo finito [53].

Un panorama general del estado del arte en lo referido a las principales teorías cuánticas de recursos puede encontrarse en la referencia [54].

## 1.4. Sobre este trabajo

Como ya hemos comentado, uno de los principales problemas abiertos en el área de la termodinámica cuántica es la identificación de las cantidades más adecuadas para efectuar una descripción termodinámica de los procesos que siguen los sistemas en ese régimen. Nuestra experiencia con el mundo macroscópico nos induce a pensar en términos de conceptos tales como *calor*, *trabajo*, *temperatura*, o *entropía*, que se encuentran bien definidos en el régimen clásico. Sin embargo, la conexión entre los mundos clásico y cuántico suele ser contraintuitiva, y a pesar del enorme progreso realizado en los últimos años, la mayor parte de las cantidades termodinámicas permanecen sin una definición en el régimen cuántico que sea universalmente aceptada por la comunidad científica. Al estudio de este problema fundamental está dedicada esta tesis, cuya estructura es la siguiente:

- En el Cap. 2, presentamos las ideas básicas de la teoría cuántica, haciendo particular énfasis en las herramientas requeridas para el estudio de los sistemas abiertos, y en la descripción de los sistemas de dos niveles.
- Siguiendo la filosofía del capítulo anterior, el Cap. 3 está dedicado al estudio de la termodinámica. En primer lugar el abordaje se realiza desde el punto de vista clásico, que luego es complementado con algunas ideas provenientes de la mecánica estadística, y finalmente



con algunos resultados en el régimen cuántico, que servirán como punto de partida para los capítulos siguientes, en los cuales presentaremos los resultados obtenidos durante nuestra investigación.

- El Cap. 4 está dedicado a estudiar algunas implicancias de las definiciones estándar de calor y trabajo en MC [55] que no han sido exploradas anteriormente, restringiéndonos al caso particular de los sistemas de dos niveles. Nuestra atención se centra en los conceptos de temperatura, calor específico y entropía generada que emergen de la aceptación de dicho paradigma, poniendo el foco en la interpretación de esta última en términos de la teoría de la información. Finalizamos el capítulo implementando el análisis termodinámico de dos sistemas concretos: un átomo de dos niveles en un baño térmico, y la caminata cuántica en la línea en tiempo discreto.
- En el Cap. 5 exploramos un paradigma alternativo en lo referido a las nociones de calor y trabajo [56, 57], efectuando la comparación explícita de los nuevos resultados con aquellos obtenidos bajo el paradigma anterior, tanto en abstracto como en sistemas concretos, siempre en el caso de sistemas de dos niveles. Los resultados sugieren que la adopción de la propuesta alternativa resolvería algunas inconsistencias, así como aspectos contraintuitivos de la formulación estándar.
- En el Cap. 6 abordamos el estudio de los sistemas de dimensión arbitraria, desde el punto de vista del paradigma alternativo. En la primera sección nos centramos en el concepto de potencia mecánica, mostrando que la misma puede ser interpretada como el valor esperado de un observable que adopta la forma de un conmutador entre dos operadores relevantes para la dinámica del sistema. En la segunda sección mostramos cómo el nuevo paradigma permite abordar el problema de la existencia de la temperatura para un sistema cuántico, de forma análoga a lo que ocurre con los sistemas clásicos. Los estados de temperatura bien definidos son caracterizados y algunas de sus propiedades son estudiadas. Finalmente, las conclusiones y perspectivas son presentadas en el Cap. 7.



# Capítulo 2

## Elementos de Mecánica Cuántica

Más que una teoría física, la mecánica cuántica es una *meta-teoría*: es un marco conceptual a partir del cual, siguiendo sus prescripciones, podemos construir teorías para modelar distintos aspectos de la realidad física [58]. Estas prescripciones toman la forma de enunciados del tipo *la evolución debe ser unitaria*, o *los observables deben ser Hermíticos*, cuyo cumplimiento es condición necesaria pero no suficiente para el éxito de las teorías. La adecuación de sus predicciones a la realidad que se pretende modelar dependerá de nuestra capacidad para completar con contenido ese esqueleto que la mecánica cuántica proporciona, modelando los aspectos relevantes de los sistemas, sus interacciones y sus ecuaciones de evolución.

En este capítulo realizaremos una introducción a la mecánica cuántica, centrándonos en aquellos aspectos cuyo conocimiento resulta fundamental para la comprensión del resto de la tesis. La exposición no será completa ni rigurosa, pero esperamos que sí suficiente como para asegurar que el trabajo sea autocontenido, y para proporcionar una inmediata referencia en caso que el lector la necesite. Para profundizar sobre los tópicos aquí expuestos se puede consultar cualquiera de las excelentes referencias disponibles, por ejemplo los libros clásicos [59, 60, 61].

### 2.1. Postulados de la mecánica cuántica

#### 2.1.1. Espacio de estados

El primer postulado establece que toda la información disponible sobre un sistema aislado  $S$  se encuentra codificada en un vector unitario denominado *vector de estado*, que denotamos  $|\psi(t)\rangle$ , y que pertenece a cierto espacio de Hilbert complejo  $\mathcal{H}_S$ , denominado *espacio de estados* del sistema. Una de las consecuencias que presenta la estructura de espacio vectorial de los espacios de Hilbert es que las superposiciones normalizadas de vectores de estado  $|\psi(t)\rangle = \sum_i \alpha_i |\varphi_i(t)\rangle$ , con  $\sum_i |\alpha_i|^2 = 1$ , también son estados posibles del sistema. En particular, cada estado puede ser expresado de infinitas formas como combinación lineal de los elementos de las infinitas bases de  $\mathcal{H}_S$ . Los efectos de interferencia, como el observado en el célebre experimento de la doble rendija [62], son consecuencia de este principio.

En la mayoría de los casos el sistema de interés no se encontrará aislado, sino que interactuará con su ambiente. En esas situaciones, el análisis suele efectuarse comprendiendo todas las porciones relevantes del universo hasta obtener un sistema aislado, el cual, en virtud de la prescripción ya comentada, estará descrito por un vector de estado en el espacio de Hilbert global. Si un sistema multipartito está conformado por  $N > 1$  subsistemas con espacios de

Hilbert asociados  $\mathcal{H}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , la MC postula que el espacio de Hilbert del sistema total corresponde al *producto tensorial* de los respectivos espacios:

$$\mathcal{H}_S = \otimes_{i=1}^{i=N} \mathcal{H}_i. \quad (2.1.1)$$

Por lo tanto, si disponemos de bases ortonormales de cada uno de ellos

$$\{|\varphi_{j_i}\rangle\}, \quad j_i = 1, \dots, n_i = \dim(\mathcal{H}_i),$$

podemos construir una base ortonormal del sistema total efectuando los productos tensoriales de los elementos de dichas bases. Luego, cualquier estado del sistema total podrá escribirse en la forma

$$|\psi\rangle = \sum_{j_1=1}^{n_1} \sum_{j_2=1}^{n_2} \dots \sum_{j_N=1}^{n_N} \alpha_{j_1 j_2 \dots j_N} |\varphi_{j_1}\rangle \otimes |\varphi_{j_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{j_N}\rangle, \quad (2.1.2)$$

donde los coeficientes deben satisfacer la condición de normalización  $\sum_{j_1 \dots j_N} |\alpha_{j_1 \dots j_N}|^2 = 1$ . Si bien esta es una elección natural, en muchos casos el empleo de otras bases distintas a la base producto simplifica la descripción.

Cada uno de los vectores normalizados del espacio de estados de un sistema dado se denomina *estado puro*. Más adelante veremos que los sistemas pueden encontrarse en estados más generales que los estados puros, y que estos, más que la regla, suelen ser una excepción.

### 2.1.2. Evolución

Los postulados de la MC establecen que la evolución de todo sistema cuántico aislado es *unitaria*. Esto significa que si el estado inicial es  $|\psi(t_0)\rangle$ , entonces el estado al tiempo  $t$  se obtiene mediante la acción de cierto operador  $U(t, t_0)$  unitario ( $U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{I}$ , siendo  $\mathbb{I}$  el operador identidad), sobre el estado inicial:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (2.1.3)$$

La necesidad de este postulado será evidente más adelante, a la luz de la interpretación probabilística de la teoría. Dado que las transformaciones unitarias preservan el producto interno, el estado permanecerá normalizado durante la evolución, lo que garantizará la preservación de la probabilidad total.

Si la dinámica ocurre en tiempo continuo, la MC postula que el estado de un sistema aislado al tiempo  $t$  verifica la célebre *ecuación de Schrödinger* [63]:

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle, \quad (2.1.4)$$

donde  $H$  es un operador Hermítico ( $H = H^\dagger$ ) típicamente asociado a la energía del sistema y denominado *Hamiltoniano*. Es sencillo mostrar que si  $H$  es independiente del tiempo, satisface la siguiente relación con el operador de evolución:

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{iH(t-t_0)}{\hbar}}. \quad (2.1.5)$$

### 2.1.3. Observables y Medidas

El *postulado de la medida* establece que a cada magnitud física medible  $\mathcal{A}$  debe asociarse un operador lineal Hermítico  $A$ , denominado *observable*, que actúa sobre el espacio de estados del sistema  $\mathcal{H}_S$ . Dicho operador juega un rol fundamental en tres aspectos del proceso de medida:

- Sus autovalores son los resultados posibles de la medida.
- La probabilidad de obtener el autovalor  $a_j$  como resultado de la medición es el módulo cuadrado de la proyección del estado sobre el correspondiente subespacio propio.
- El estado del sistema inmediatamente después de la medida corresponde a la proyección normalizada del estado previo, sobre el subespacio propio asociado al resultado.

Usualmente se argumenta que el carácter Hermítico de los observables es necesario para asegurar que los resultados de las medidas sean números reales. Sin embargo, dado que en el proceso de medición típicamente se obtienen los autoestados y no los autovalores como resultado, recientemente se ha argumentado que la verdadera razón detrás del uso de operadores Hermíticos es su propiedad de poseer una base ortonormal de autoestados, y que la MC podría formularse en términos de *operadores normales*, los cuales también satisfacen esa condición e incluyen como caso particular a los operadores Hermíticos [64].

La segunda parte del postulado se traduce en que si escribimos la descomposición espectral de  $A$

$$A = \sum_{j,k} a_j |A_{j,k}\rangle \langle A_{j,k}|,$$

donde la suma en  $k$  denota la posible degeneración de cada autovalor, entonces la probabilidad de obtener  $a_n$  al medir el observable  $A$ , cuando el sistema se encuentra en el estado  $|\psi\rangle$ , está dada por la expresión

$$p(a_n) = \sum_k \langle \psi | A_{n,k} \rangle \langle A_{n,k} | \psi \rangle = \sum_k |\langle \psi | A_{n,k} \rangle|^2, \quad (2.1.6)$$

resultado conocido como *regla de Born* [65]. Este carácter probabilístico de los resultados de las medidas es uno de los aspectos más contraintuitivos de la teoría. A lo largo de este trabajo no nos detendremos en el estudio de eventos específicos, sino que nos centraremos en el análisis de los resultados que involucran un gran número de experimentos realizados en idénticas condiciones. Por lo tanto, más que las probabilidades, será de particular interés para nosotros el valor esperado de los distintos observables:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n p(a_n) = \sum_n a_n \sum_k \langle \psi | A_{n,k} \rangle \langle A_{n,k} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{n,k} a_n | A_{n,k} \rangle \langle A_{n,k} | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (2.1.7)$$

Finalmente, el punto tres implica que el proceso de medida viene acompañado de una ruptura de la unitariedad de la evolución, produciéndose un colapso del estado sobre un subespacio particular del espacio de estados. Específicamente, si el resultado de la medida es  $a_n$ , el estado inmediatamente posterior será

$$|\psi'\rangle = \frac{\sum_k |A_{n,k}\rangle \langle A_{n,k} | \psi \rangle}{\sqrt{p(a_n)}}. \quad (2.1.8)$$

El hecho de que la proyección deba ocurrir sobre un autoestado (en el caso no degenerado) es un requerimiento intuitivo vinculado a la continuidad de la evolución posterior a la medida, ya que asegura la repetibilidad del resultado ante una segunda medida inmediata. Sin embargo, la imposibilidad de prever sobre qué subespacio se producirá el colapso a partir de una evolución previa completamente determinística es un aspecto que ha generado controversia desde los propios albores de la MC, dando lugar a las diversas interpretaciones existentes de la teoría [66, 67].

## 2.2. Entrelazamiento

Consideremos un sistema bipartito  $SE$  definido en el espacio de Hilbert  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_E$ , que se encuentra en un estado puro  $|\psi\rangle$ . Si tenemos interés en estudiar aspectos locales de alguno de los subsistemas, tiene sentido intentar determinar sus correspondientes vectores de estado a través de la siguiente descomposición:

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_S \otimes |\psi\rangle_E \quad (2.2.1)$$

con  $|\psi\rangle_S \in \mathcal{H}_S$  y  $|\psi\rangle_E \in \mathcal{H}_E$ .

Obsérvese, por ejemplo, que el estado de un sistema de dos espines  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|00\rangle + |01\rangle]$  admite la descomposición:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|00\rangle + |01\rangle] = |0\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle + |1\rangle].$$

Por lo tanto, puede considerarse que cada uno de los espines se encuentra respectivamente en los estados locales dados por los factores del producto tensorial

$$|\psi\rangle_S = |0\rangle, \quad |\psi\rangle_E = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle + |1\rangle],$$

y diremos que el sistema se encuentra en un *estado producto*. En cambio, consideremos ahora el siguiente estado, perteneciente al conjunto de los denominados *estados de Bell*:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|00\rangle + |11\rangle].$$

Es sencillo mostrar que al intentar escribirlo como un producto

$$|\psi\rangle = [a|0\rangle + b|1\rangle] \otimes [c|0\rangle + d|1\rangle],$$

se obtiene el conjunto incompatible de condiciones  $ac = bd = 1/\sqrt{2}$ ,  $ad = bc = 0$ , lo que muestra que es imposible expresar el estado global como producto tensorial de vectores de estado de los respectivos sistemas. En este caso, diremos que el estado global se encuentra *enredado* o *entrelazado*, y no es posible asignar un estado puro a cada subsistema [68]. El entrelazamiento es un fenómeno cuántico, sin contrapartida clásica: objetos entrelazados sólo son plausibles de ser descritos en términos de un estado global. No obstante, veremos que es posible introducir un nuevo objeto que permitirá calcular las probabilidades de los distintos observables locales asociados a cada uno de los subsistemas.

Los estados entrelazados se producen necesariamente por interacción entre los sistemas, y su característica esencial es que incluyen correlaciones entre dichos sistemas que son imposibles de conseguir en el contexto de la física clásica. En particular, para estados máximamente entrelazados de sistemas bipartitos, el resultado de la medición de ciertos observables efectuada sobre uno de los subsistemas puede permitir predecir con certeza el resultado de una consecuente medición en la otra componente. Esta predicción desempeña un papel fundamental en el célebre trabajo de Einstein, Podolsky y Rosen en publicado en 1935 en el que se presenta la denominada *paradoja EPR*, sobre la cual han corrido ríos de tinta por lo contraintuitivo de sus consecuencias [69]. Particularmente, el hecho de que mediciones realizadas en una región del espacio produzcan modificaciones instantáneas en otra región posiblemente muy distante, implicaría que la mecánica cuántica no satisface la tesis de ser una teoría realista local, requisito considerado básico para cualquier teoría física en esa época.

Este debate sólo podía ser resuelto a través de la observación de la realidad. El famoso *teorema de Bell* y sus consecuencias prepararon el panorama, indicando qué se debía medir y cómo interpretar los resultados [70]. Finalmente, una sucesión de experimentos efectuados a partir de la década de los 80 han venido confirmando, con niveles de error progresivamente menores, las predicciones de la mecánica cuántica [71].

Actualmente el entrelazamiento cuántico sigue siendo un fértil campo de estudio debido a la potencialidad de sus aplicaciones, en particular en lo referido a algoritmos cuánticos [72], teleportación [73, 74, 75], o como recurso para desempeñar diversas tareas [54].

## 2.3. Mezclas estadísticas: el operador densidad

En la física clásica es común que nuestro conocimiento sobre un sistema sea descrito por medio de una distribución de probabilidad sobre los estados posibles que el sistema puede ocupar. Esto también ocurre en mecánica cuántica. Consideremos, a modo de ejemplo, un sistema en el estado puro definido por la superposición

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N \sqrt{p_j} |\psi_j\rangle, \quad 0 \leq p_j \leq 1, \quad \sum_{j=1}^N p_j = 1,$$

donde  $\{|\psi_j\rangle\}$  es cierto conjunto de estados, que por simplicidad asumiremos ortogonales. Si se efectúa una medida del observable  $A = \sum_j a_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$  pero no se registra el resultado, el postulado de la medida garantiza que el sistema se encontrará necesariamente en alguno de los estados  $\{|\psi_j\rangle\}$ , con probabilidad  $p_j$ . En estos casos diremos que el estado es una *mezcla estadística* de dichos estados, o simplemente que se encuentra *mezclado*. Estos estados son los más generales en los que se puede encontrar un sistema cuántico.

Dada una mezcla estadística de estados puros  $\{|\psi_j\rangle, p_j\}$  no necesariamente ortogonales, es conveniente introducir el *operador densidad* mediante la relación [59]:

$$\rho = \sum_{j=1}^N p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|. \quad (2.3.1)$$

Nótese que si el sistema se encuentra en un estado puro  $|\psi\rangle$ , la definición anterior implica que el operador densidad se reduce al proyector  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ . Es sencillo demostrar que el operador densidad satisface las siguientes propiedades:

- Es semidefinido positivo
- Es Hermítico
- $\text{tr}(\rho) = 1$ , donde  $\text{tr}$  denota la operación traza

### Predicciones

El operador densidad generaliza la idea de vector de estado, en el sentido de que permite obtener toda la información disponible sobre el sistema, cuando éste se encuentra en un estado mezclado. En particular, si queremos calcular valores esperados de observables de un sistema cuyo estado es una mezcla estadística, debemos tener en cuenta que existen dos tipos de probabilidad en juego. Por un lado, tenemos la incertidumbre asociada al colapso en la medición, que está presente incluso cuando el estado es puro. A esto debemos agregar la incertidumbre clásica

debido a que estamos frente a un ensemble de estados, caracterizado por cierta distribución de probabilidad. Entonces, para el valor esperado de un observable  $A$  se obtiene:

$$\langle A \rangle = \sum_{j=1}^N p_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle = \sum_{j=1}^N p_j \text{tr}(|\psi_j\rangle\langle\psi_j| A) = \text{tr} \left( \sum_{j=1}^N p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| A \right) = \text{tr}(\rho A). \quad (2.3.2)$$

## Evolución

La evolución del operador densidad se deduce directamente de la evolución unitaria de cada estado del ensemble:

$$\rho(t) = \sum_{j=1}^N p_j |\psi_j(t)\rangle\langle\psi_j(t)| = U(t, t_0) \left( \sum_{j=1}^N p_j |\psi_j(t_0)\rangle\langle\psi_j(t_0)| \right) U^\dagger(t, t_0) = U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0), \quad (2.3.3)$$

Equivalentemente, en tiempo continuo empleando la ecuación de Schrödinger es sencillo mostrar que  $\rho$  satisface la *ecuación de Liouville - von Neumann* [59]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (2.3.4)$$

donde  $[A, B] = AB - BA$  denota el *conmutador* de dos operadores. Nótese que en caso de existir estados de equilibrio, estos deben conmutar con el Hamiltoniano. Para que ello ocurra, debe cumplirse que ambos operadores sean simultáneamente diagonalizables, es decir, que exista una base en la cual la expresión de ambos operadores es diagonal. En particular, esto será cierto siempre que  $\rho$  sea una función analítica de  $H$ .

## Pureza de una mezcla

A partir del operador densidad es posible establecer el grado de pureza de la mezcla. Por un lado, sabemos que si el estado es puro,  $\rho$  se reduce al proyector  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ . De ese resultado se desprende que  $\rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi| |\psi\rangle\langle\psi| = \rho$ , por lo que estados puros son descritos por operadores densidad idempotentes, que, en particular, satisfacen la condición  $\text{tr}(\rho^2) = 1$ . En cambio, si el estado se encuentra mezclado, es fácil mostrar que en su base diagonal se obtiene que  $\rho^2 = \sum_{j=1}^N \lambda_j^2 |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$ , donde  $|\psi_j\rangle$  es el autovector de  $\rho$  con autovalor asociado  $\lambda_j$ . Luego, tenemos que  $\text{tr}(\rho^2) = \sum_{j=1}^N \lambda_j^2 < 1$ . En particular,  $\text{tr}(\rho^2)$  alcanza su valor mínimo  $1/\dim(\mathcal{H})$  si los elementos del ensemble tienen la misma probabilidad, estado que se denomina *máximamente mezclado*. A partir de estas observaciones resulta claro que cuanto más se aproxime el valor de  $\text{tr}(\rho^2)$  a la unidad, más puro será el estado, por lo que dicha cantidad recibe el nombre de *pureza* [68].

## Poblaciones y coherencias

Es un hecho conocido que distintos ensembles pueden conducir a la misma matriz densidad, por lo que la interpretación de las entradas de esta última sólo es posible si conocemos los elementos del ensemble que la misma representa [68]. En ese caso, nótese que los elementos diagonales en la base del ensemble satisfacen:



$$\rho_{kk} = \langle \psi_k | \rho | \psi_k \rangle = \sum_{j=1}^N p_j \langle \psi_k | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \psi_k \rangle = \sum_j p_j p(k|j) = p(|\psi_k\rangle) \quad (2.3.5)$$

donde  $p(k|j) = |\langle \psi_k | \psi_j \rangle|^2$  denota la probabilidad condicional de medir  $|\psi_k\rangle$ , si el sistema se encuentra en el estado  $|\psi_j\rangle$ . Concluimos entonces que los elementos diagonales representan las probabilidades medir cada vector del ensemble. Dichos elementos se denominan *poblaciones*.

Con respecto a los elementos fuera de la diagonal, estos se denominan *coherencias* y son promedios de los términos de interferencia asociados a cada pareja de estados de la base elegida para representar el operador. Su presencia es una consecuencia directa de que la superposición coherente de estados (es decir, con una diferencia de fase definida) también sea un estado posible del sistema. Naturalmente, la presencia o no de coherencias en la representación matricial de  $\rho$  dependerá de la base elegida, por lo que la coherencia de un estado es un concepto base-dependiente. Es más: el carácter Hermítico de  $\rho$  asegura la existencia de una base ortonormal en la que la expresión de dicho operador es diagonal, con la consecuente nulidad de las coherencias. Por otro lado, es común que debido a la interacción con el ambiente los sistemas se aproximen a la clasicidad y adopten una expresión diagonal en la base de autoestados del Hamiltoniano, por lo que la coherencia inicial en esa base parece tener particular importancia [76].

Existen diversos cuantificadores de la coherencia de un estado. En este trabajo emplearemos la coherencia medida en la norma  $l_1$ , que se define como [77]:

$$C_{l_1} \equiv \sum_{i \neq j} |\rho_{ij}|. \quad (2.3.6)$$

## 2.4. Paréntesis: el principio de incertidumbre

Además de figurar en la ecuación de evolución (2.3.4), el conmutador de dos operadores juega un papel destacado en otros aspectos de la teoría. Consideremos dos observables  $A$  y  $B$  tales que su conmutador se anula:  $[A, B] = 0$ . Puede mostrarse que la base en la que sus expresiones son diagonales está compuesta por autoestados comunes a ambos operadores (por simplicidad, en lo que sigue asumimos que los autovalores son no degenerados). Si medimos el observable  $A$  y obtenemos el valor  $a_j$ , en virtud del postulado de la medida, el estado posterior será su autovector asociado  $|\psi_j\rangle$ . Pero como la base de autoestados es compartida,  $|\psi_j\rangle$  será también autoestado de  $B$ , por lo que al medir dicho observable obtendremos su autovalor asociado  $b_j$ , mientras que el estado permanecerá invariante. En consecuencia, una segunda medida del observable  $A$  proporcionará necesariamente el mismo resultado que la primera. Naturalmente, este proceso de mediciones alternadas inmediatas puede continuarse obteniendo siempre los mismos resultados. Esto significa que ambos observables tienen valores perfectamente definidos simultáneamente, por lo que diremos que estamos en presencia de *observables compatibles* [68].

Sin embargo, si los observables no conmutan, la medición de  $B$  hará colapsar el estado  $|\psi_j\rangle$  sobre uno de sus autoestados, que ya no necesariamente será autoestado de  $A$ . Por lo tanto, una segunda medida de  $A$  proporcionará, en general, un resultado distinto al obtenido en la primera medida. Como la medición de un observable modifica el valor del otro, éstos no poseen valores definidos simultáneamente, razón por la cual se denominan *observables incompatibles*. En este caso, es posible demostrar que el producto de las desviaciones estándar  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  al medir dichos observables se encuentra acotado inferiormente. En particular, debe satisfacer la desigualdad

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} | \langle [A, B] \rangle |, \quad (2.4.1)$$

relación que representa la forma más general (dependiente del estado) del célebre *principio de incertidumbre* [78]. El conmutador, por lo tanto, puede ser considerado una medida del grado de incompatibilidad de dos observables.

## 2.5. Sistemas abiertos

### 2.5.1. Operador densidad reducida

En el ejemplo discutido al introducir el operador densidad vimos cómo se producía un estado mezclado a partir del desconocimiento sobre el resultado de la medición (ya realizada) de un observable. Por lo tanto, un experimentador cauto que hubiese registrado el resultado debería asignar, como estado post-medida, el correspondiente autovector asociado al autovalor medido. Desde su punto de vista, el estado final sería ciertamente puro. Pero además de la existencia de incertidumbres durante la preparación, existe otro mecanismo mucho más común de producción de estados mezclados: la interacción del sistema con su ambiente.

Dado que nuestro objetivo central es estudiar los aspectos termodinámicos de los sistemas cuánticos, los sistemas de interés intercambiarán energía en forma de calor y trabajo con el entorno, por lo que rara vez se encontrarán aislados. Esta interacción tiene dos consecuencias principales. En primer lugar, producirá la pérdida del carácter unitario de la evolución. Si bien la evolución global al incluir todos los sistemas relevantes será ciertamente unitaria, esto no ocurrirá con los distintos subsistemas. Por otro lado, como la interacción típicamente entrelazará los subsistemas, ya no será posible describir los aspectos locales mediante un vectores de estado, ya que los subsistemas no se encontrarán en estados puros. La opción evidente para subsanar este problema consiste en emplear la densidad del sistema total, extendiendo los operadores locales al espacio de Hilbert global multiplicándolos tensorialmente por la identidad del otro espacio.

Sin embargo, del mismo modo que a partir de una densidad de probabilidad conjunta es posible obtener las densidades marginales para describir el comportamiento de cada variable aleatoria en el caso clásico, en el formalismo de los operadores densidad es posible asignar una *densidad reducida* a cada subsistema. Para sistemas bipartitos  $SE$ , si centramos nuestra atención en el sistema  $S$ , este nuevo operador, que denotaremos  $\rho_S$ , deberá verificar que para todo observable  $X : \mathcal{H}_S \rightarrow \mathcal{H}_S$  se cumpla la condición:

$$\text{tr}_{SE}[\rho_{SE}(X \otimes \mathbb{I}_E)] = \text{tr}_S[\rho_S X] \quad (2.5.1)$$

de modo de proporcionar la estadística correcta de los observables locales sin necesidad de trabajar en el espacio global. Es fácil verificar que el único operador que satisface la Ec. (2.5.1) es

$$\rho_S = \text{tr}_E[\rho_{SE}] = \sum_{j=1}^N \langle \psi_{E_j} | \rho_{SE} | \psi_{E_j} \rangle \quad (2.5.2)$$

siendo  $\rho_{SE}$  el operador densidad del sistema global, y  $\{|\psi_{E_j}\rangle\}$  una base ortonormal arbitraria de  $E$ . La operación  $\text{tr}_E$  se denomina *traza parcial*, y puede mostrarse que preserva las propiedades de semipositividad, Hermiticidad y normalización, por lo que el resultado de su aplicación sobre la densidad global es otro operador densidad que actúa exclusivamente sobre el espacio  $\mathcal{H}_S$ .

Para ver que  $\rho_S$  efectivamente proporciona la estadística correcta, notemos que

$$\begin{aligned}
\langle X \rangle &= \text{tr}_{SE}(\rho_{SE}(X \otimes I_E)) \\
&= \sum_{j,k} \langle \psi_{S_j} | \langle \psi_{E_k} | \rho_{SE}(X \otimes I_E) | \psi_{S_j} \rangle | \psi_{E_k} \rangle \\
&= \sum_j \langle \psi_{S_j} | [ \sum_k \langle \psi_{E_k} | \rho_{SE} | \psi_{E_k} \rangle ] | \psi_{S_j} \rangle \\
&= \sum_j \langle \psi_{S_j} | \text{tr}_E \rho_S X | \psi_{S_j} \rangle \\
&= \sum_j \langle \psi_{S_j} | \rho_S X | \psi_{S_j} \rangle \\
&= \text{tr}_S(\rho_S X)
\end{aligned}$$

Los operadores de densidad reducida son fundamentales en el estudio de los sistemas abiertos, por lo que serán ampliamente empleados este trabajo.

## 2.5.2. Evolución

Hasta el momento hemos visto dos tipos de evolución. Por un lado, la unitaria, que gobierna el comportamiento de los sistemas aislados; por otro lado, el colapso, proceso irreversible producto de las mediciones efectuadas sobre el sistema. Sin embargo, existen evoluciones más generales. La evolución de un sistema abierto puede describirse en términos de cierta operación que actúa sobre la densidad reducida del sistema. En términos generales estos mapas suelen denominarse *operaciones cuánticas*, y deben preservar las propiedades de la matriz densidad, por lo que deben ser completamente positivas y deben mantener la traza constante a efectos de conservar la probabilidad total [68].

Una forma típica de describir este tipo de evoluciones es mediante la *descomposición de Kraus*, también llamada *representación en suma de operadores* [79]. La evolución del estado de un sistema aislado bipartito  $SE$  está dada por la Ec. (2.3.3)

$$\rho_{SE}(t) = U(t, t_0) \rho_{SE}(t_0) U^\dagger(t, t_0), \quad (2.5.3)$$

donde  $U(t, t_0)$  es el operador evolución. Si inicialmente los sistemas se encuentran descorrelacionados, y  $E$  parte de un estado puro  $|\psi_{E_0}\rangle$ , el estado inicial será descrito por el operador  $\rho(t_0) = \rho_S(t_0) \otimes |\psi_{E_0}\rangle\langle\psi_{E_0}|$ . Reemplazando este resultado en la Ec. (2.5.3), y tomando la traza parcial en los grados de libertad de  $E$  en una base ortonormal arbitraria  $\{|\varphi_{E_j}\rangle\}$ , obtenemos

$$\rho_S(t) = \sum_j \langle \varphi_{E_j} | U(t, t_0) \rho_S(t_0 \otimes |\psi_{E_0}\rangle\langle\psi_{E_0}|) U^\dagger(t, t_0) | \varphi_{E_j} \rangle = \sum_j M^{(j)} \rho_S(t_0) M^{(j)\dagger} \quad (2.5.4)$$

donde los operadores  $M^{(j)} = \langle \varphi_{E_j} | U(t, t_0) | \psi_{E_0} \rangle$  actúan exclusivamente sobre  $\mathcal{H}_S$  y se denominan *operadores de Kraus*. Nótese que la representación no es única, ya que los operadores dependerán de la base  $\{|\varphi_{E_j}\rangle\}$  seleccionada para efectuar la traza parcial. Adicionalmente, es sencillo mostrar que el conjunto de todos ellos satisface la condición  $\sum_j M^{(j)\dagger} M^{(j)} = \mathbb{I}_S$ . Si excepcionalmente la descomposición consta de solamente un operador de Kraus no nulo, se recupera el carácter unitario de la evolución.

Un enfoque alternativo es aquel a través del cual la densidad reducida satisface una *ecuación maestra*. En el régimen cuántico y en tiempo continuo, las ecuaciones maestras son

un conjunto de ecuaciones diferenciales que involucran a las probabilidades de medir ciertos elementos de una base (de forma similar al caso clásico), así como también las coherencias entre dichos elementos. Si bien existen ecuaciones maestras exactas, la mayoría se obtienen bajo una serie de aproximaciones válidas en el límite de acoplamiento débil con el ambiente, situación que típicamente se denomina *régimen Markoviano* (aunque no existe una definición universalmente aceptada de qué significa *Markoviano* en el caso cuántico). La forma más general de estas ecuaciones es la *Ecuación de Gorini–Kossakowski–Sudarshan–Lindblad*, generalmente referida como *Ecuación de Lindblad* [80]:

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_S] + \mathcal{D}(\rho_S). \quad (2.5.5)$$

donde  $H$  es un operador Hermítico que rige la parte unitaria de la evolución (aunque no necesariamente coincide con el Hamiltoniano del sistema), y  $\mathcal{D}(\rho_S)$  es el *disipador*, que modela la interacción con el ambiente y que adopta la forma

$$\mathcal{D}(\rho_S) = \sum_{i=1}^{N^2-1} \gamma_i [L_i \rho L_i^\dagger - \frac{1}{2} \{L_i L_i^\dagger, \rho_S\}]. \quad (2.5.6)$$

En la ecuación anterior los operadores  $\{L_i\}$  se denominan *operadores de salto*, los coeficientes  $\{\gamma_i\}$  son los *parámetros de decoherencia*, y  $\{A, B\} = AB + BA$  es el *anticommutador* de los operadores A y B.

Esta ecuación se emplea para modelar la evolución de sistemas cuánticos abiertos en prácticamente todas las áreas en las que estos aparecen, por ejemplo en óptica cuántica, física de la materia condensada, física atómica, información y termodinámica cuánticas, entre otras (ver la Ref. [81] y los trabajos citados en ella).

## 2.6. Qubits

Muchos resultados de este trabajo están enmarcados en el estudio de los sistemas cuánticos más simples, que son aquellos que poseen un espacio de estados de dimensión 2 y que, por analogía con el *bit* clásico, suelen ser denominados *qubits* (abreviatura de *quantum bits*). Estos sistemas representan la mínima unidad de información en el régimen cuántico, por lo que son insumos fundamentales para la implementación de la computación cuántica. A pesar de su simplicidad, los qubits presentan varias de las características propias de la mecánica cuántica que son imposibles en sistemas clásicos, como la posibilidad de encontrarse en una superposición coherente de estados, o de entrelazarse con el ambiente.

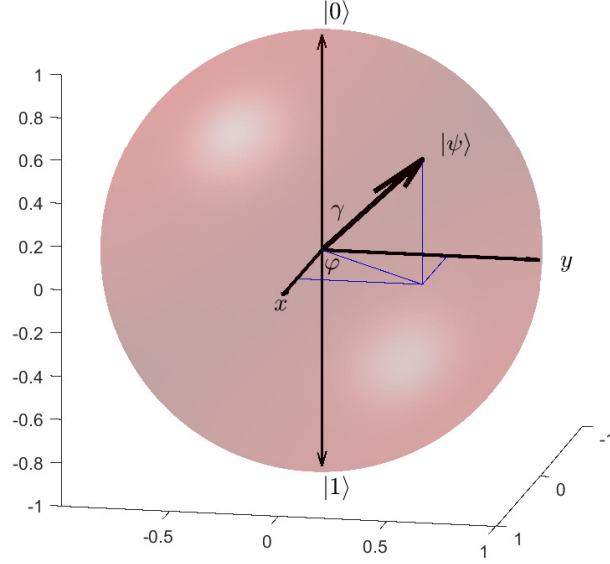
En términos de una base ortogonal arbitraria  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  de su espacio de estados, un estado puro del qubit se escribe en la forma:

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (2.6.1)$$

Nótese que cada una de las amplitudes complejas  $a$  y  $b$  introduce 2 parámetros reales en la descripción del estado. Sin embargo, considerando la condición de normalización y el hecho de que fases globales no modifican las predicciones físicas, basta con dos parámetros para definir completamente el estado. Una elección usual es la siguiente

$$|\psi\rangle = \cos(\gamma/2)|0\rangle + \text{sen}(\gamma/2)e^{i\varphi}|1\rangle, \quad (2.6.2)$$

donde  $\gamma$  y  $\varphi$  satisfacen las condiciones  $0 \leq \gamma \leq \pi$ ,  $0 \leq \varphi < 2\pi$ . Esta elección permite establecer una correspondencia entre los estados puros de un qubit y los puntos de la superficie de una esfera de radio 1, denominada *Esfera de Bloch*, que se muestra en la Fig. (2.1).



**Figura 2.1:** Esfera de Bloch. Cada estado puro de un qubit está asociado a un punto sobre la superficie de la esfera, definido por los ángulos  $\gamma$  y  $\varphi$  de la figura. Nótese que estados ortogonales en el espacio de Hilbert (como  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$ ) son diametralmente opuestos en la esfera.

La utilidad de la esfera de Bloch no se reduce a la representación de estados puros. Como los operadores densidad son Hermíticos y poseen traza uno, podemos representarlos en términos de tres números reales  $B_x$ ,  $B_y$  y  $B_z$  por medio de la matriz:

$$\rho_S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & 1 - B_z \end{pmatrix}. \quad (2.6.3)$$

La positividad del operador queda asegurada si sus autovalores  $\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}[1 \pm \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}]$  son no negativos, condición que se satisface si

$$B_x^2 + B_y^2 + B_z^2 \leq 1. \quad (2.6.4)$$

A partir de estas observaciones, cualquier estado de un qubit puede escribirse en la forma

$$\rho_S = \frac{1}{2}[\mathbb{I} + \vec{B} \cdot \vec{\sigma}], \quad (2.6.5)$$

donde

$$\vec{B} = (B_x, B_y, B_z) \quad (2.6.6)$$

es el denominado *vector de Bloch* y  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  es un vector formal cuyas componentes son las *matrices de Pauli*, que a menos de un factor  $\hbar/2$ , coinciden con los operadores asociados a las componentes del espín [68]:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.6.7)$$

Luego, en virtud de la condición (2.6.4), observamos que el módulo  $B = \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}$  del vector de Bloch satisface la relación  $B \leq 1$ , por lo que cada estado posible (puro o mezclado) de un sistema de dos niveles puede representarse mediante un punto perteneciente a la esfera de Bloch. Nótese que los autovalores de  $\rho_S$  quedan expresados como

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}[1 \pm B], \quad (2.6.8)$$

mientras que la pureza adopta la forma

$$\text{tr}(\rho_S^2) = \frac{1}{2}[1 + B^2] \quad (2.6.9)$$

de donde resulta evidente que, en efecto, los estados puros ( $B = 1$ ) se ubican sobre la superficie, mientras que los mezclados ( $0 \leq B < 1$ ) ocupan la región interior a la esfera. En particular, su centro ( $B = 0$ ) representa el estado máximamente mezclado:

$$\rho_S = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (2.6.10)$$

A partir de las Ecs. (2.3.2), (2.6.5) y (2.6.7), podemos obtener los valores esperados de los operadores de Pauli en un estado arbitrario:

$$\begin{cases} \langle \sigma_x \rangle = \text{tr}(\rho_S \sigma_x) = B_x \\ \langle \sigma_y \rangle = \text{tr}(\rho_S \sigma_y) = B_y \\ \langle \sigma_z \rangle = \text{tr}(\rho_S \sigma_z) = B_z. \end{cases} \quad (2.6.11)$$

Éste resultado muestra que en el espacio real, el vector de Bloch es proporcional al valor medio del espín del sistema. La representación del estado mediante dicho vector no es entonces sólo un artilugio matemáticamente conveniente, sino que también posee una clara motivación física.

Para finalizar, analizaremos la evolución de un qubit aislado gobernado por un Hamiltoniano constante arbitrario  $H$ . El carácter Hermítico de  $H$  implica que, al igual que la matriz densidad, también puede ser expresado como combinación lineal de las matrices de Pauli y la identidad:

$$H = \alpha \mathbb{I} - \vec{v} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.6.12)$$

Como la identidad conmuta con cualquier operador, el término  $\alpha I$  no juega ningún rol importante en la evolución, que está dada por la Ec. (2.3.3). Obsérvese que independientemente del sistema de dos niveles que estemos considerando, su dinámica es equivalente a la de un espín en un campo magnético externo, por lo que denominaremos al vector  $\vec{v}$  *campo efectivo* (notar también que su módulo ya posee unidades de energía). Reemplazando las Ecs. (2.6.5), (2.6.12), y con ayuda de la identidad

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = (\vec{a} \cdot \vec{b})\mathbb{I} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}), \quad (2.6.13)$$

se obtiene que la evolución del vector de Bloch está dada por:

$$\frac{d\vec{B}}{dt} = -2\hbar^{-1}\vec{v} \times \vec{B}, \quad (2.6.14)$$

Esta ecuación muestra que  $\vec{\Omega} = -2\hbar^{-1}\vec{v}$  desempeña el rol de una velocidad angular, por lo que si el sistema se encuentra aislado, el vector de Bloch  $\vec{B}$  rotará alrededor de la dirección  $\hat{v}$  con rapidez angular  $\Omega = 2|\vec{v}|/\hbar$ .





# Capítulo 3

## Elementos de Termodinámica

La termodinámica es la rama de la física que estudia la relación entre el calor y otras formas de energía. Originalmente concebida con el objetivo de incrementar la eficiencia de las máquinas térmicas, su enorme potencia, producto de la sencillez de sus postulados y de su enorme campo de aplicaciones, la convirtieron en una de las disciplinas científicas más firmemente establecidas.

En línea con el enfoque adoptado en el capítulo anterior, aquí presentaremos las ideas básicas de la teoría, buscando que el trabajo resulte lo más autocontenido posible. Debido a este mismo objetivo, incluiremos también resultados provenientes de la mecánica estadística y discutiremos brevemente algunos aspectos de la termodinámica en el régimen cuántico, que servirán de base para la presentación de nuestros propios resultados en los capítulos posteriores.

### 3.1. Sistemas, estados, procesos y postulado de estado

Una vez delimitada la frontera de nuestro sistema de interés, el mismo quedará caracterizado a través de su *estado termodinámico*, que en este caso se define mediante un conjunto de magnitudes medibles u obtenibles indirectamente a partir de mediciones, denominadas *propiedades termodinámicas*. Dentro del conjunto de los estados posibles en los que puede encontrarse el sistema, existe un subconjunto destacado formado por aquellos estados que, debido a su simplicidad, quedan definidos mediante un conjunto muy reducido de propiedades. A esos estados se los denomina *estados de equilibrio*, y su simplicidad es consecuencia de la ausencia de inhomogeneidades internas en el sistema. Cuando el estado varía en el tiempo, denominaremos *proceso* al conjunto de los sucesivos estados que recorre el sistema.

Si bien la termodinámica clásica permite trabajar con procesos que incluyan estados fuera del equilibrio, suele restringirse a situaciones en las cuales los estados inicial y final son de equilibrio. Los procesos que transitan exclusivamente un conjunto de estados de equilibrio se denominan *cuasiestáticos*. El concepto de proceso cuasiestático es una idealización: todo proceso ocurrido en tiempo finito transita, necesariamente, estados que no son de equilibrio. Dentro del conjunto de procesos cuasiestáticos existe a su vez un subconjunto de particular importancia, conformado por los procesos denominados *reversibles*. Un proceso es reversible si tanto el sistema como el ambiente pueden ser devueltos a su estado original. Por supuesto que esto también es una idealización: la presencia de cualquier gradiente no infinitesimal de temperatura o presión en el sistema, así como la existencia de fricción o de cierto tipo de reacciones químicas, entre otros factores, aseguran inmediatamente la irreversibilidad del proceso.

En base a la experiencia se observa que para el caso de sustancias puras simples y compresibles, los estados de equilibrio quedan completamente determinados conociendo el valor de tan sólo dos propiedades intensivas independientes. Esto significa que el conocimiento de dos propiedades independientes define el valor de cualquier otra propiedad del sistema. Este resultado es independiente de las leyes de la termodinámica y se denomina *postulado de estado* [82, 83]. En sistemas en los cuales otros tipos de trabajo son relevantes además del trabajo de frontera, puede ser necesario especificar los valores de más propiedades para definir el estado.

Cada estado de equilibrio de una sustancia puede representarse mediante un punto en un cierto espacio definido convenientemente, denominado *espacio de configuraciones*. Para el caso de sustancias simples compresibles, suele emplearse como espacio de configuraciones el espacio Euclídeo tridimensional, en cuyos ejes se colocan la presión, el volumen específico y la temperatura. Luego, como consecuencia del postulado de estado, el conjunto de estados de equilibrio definirá una superficie en dicho espacio, llamada *superficie de estados de equilibrio*. En particular, los procesos cuasiestáticos se representan mediante curvas sobre dicha superficie.

### 3.2. Equilibrio térmico, ley cero y la temperatura como propiedad termodinámica

Dado un sistema aislado compuesto por dos subsistemas en sendos estados de equilibrio (ausencia de inhomogeneidades internas), diremos que los mismos se encuentran en *equilibrio térmico* si al ser puestos en contacto a través de una frontera diaterma (es decir, que permita el pasaje de energía térmica), no se observa ningún cambio apreciable en el estado macroscópico de ninguno de los sistemas. Esta situación suele alcanzarse inevitablemente luego del intercambio energético.

La *ley cero de la termodinámica* establece que la relación de equilibrio térmico entre sistemas termodinámicos definida anteriormente es una *relación de equivalencia*. En particular, esto implica que satisface la propiedad transitiva: si dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico con un tercero, entonces también están en equilibrio térmico entre sí. Siempre que un conjunto permite definir una relación de equivalencia, es posible establecer una partición del mismo en *clases de equivalencia*, donde cada una de ellas está conformada por los elementos del conjunto que comparten cierta propiedad, que en este caso no es otra cosa que la noción empírica de temperatura. En otras palabras, la ley cero establece la *existencia* de la propiedad termodinámica que denominamos temperatura, como aquella propiedad que se iguala para sistemas en equilibrio térmico, y establece las bases para su medición [82, 83].

Desde un enfoque exclusivamente macroscópico, poco más podemos decir del concepto de temperatura. Recién con el advenimiento de la teoría cinética de los gases fue posible interpretar dicho concepto como una medida de la energía cinética media de las componentes microscópicas del sistema [86]. Una vez introducido el concepto de entropía, seremos capaces de establecer una definición mecánica de temperatura, pero que sólo será plausible de ser interpretada en toda su profundidad luego de establecidas las bases de la mecánica estadística por parte de Boltzmann [86].

### 3.3. Calor, trabajo, energía interna y primera ley

Una vez introducido el concepto de temperatura, podemos definir el calor como la energía que se transfieren los sistemas en contacto térmico *exclusivamente en virtud de su diferencia de temperatura*.

A partir de esta definición y teniendo en cuenta la interpretación microscópica de la temperatura, podemos comprender el flujo de calor como la manifestación observable de ciertos procesos que ocurren a nivel microscópico (como choques moleculares en la frontera de ambos sistemas), a través de los cuales dos sistemas con distinta energía media por componente redistribuyen esa energía. Esta visión permite comprender el sentido típico del flujo de calor, orientado desde la región de mayor hacia la de menor temperatura. Sin embargo, si tuvieramos acceso a las variables microscópicas que definen el estado de cada partícula, apreciaríamos que éstas presentan movimientos en todas las direcciones y con diversas velocidades. Por esta razón, suele decirse que el calor es una forma de energía *desordenada* o *degradada* [82, 83].

A diferencia del calor, suelen considerarse como *trabajo* a aquellos intercambios energéticos que pueden evaluarse mediante la variación de una coordenada *perteneciente a la escala del experimentador*, por ejemplo, la altura de un pistón. Esto implica que el trabajo está asociado a un desplazamiento colectivo uniforme de muchos grados de libertad microscópicos del sistema. Recíprocamente, el experimentador podrá realizar trabajo sobre el sistema de interés modificando dicha coordenada (que para mantener la discusión lo más general posible, denotaremos  $X$ ) mediante la aplicación de una fuerza generalizada  $Y$ , de modo que por caso general cada trabajo involucrado adoptará una expresión de la forma

$$\delta W = YdX. \quad (3.3.1)$$

Algunos casos típicos son el trabajo ejercido por la presión en la frontera móvil de un sistema compresible ( $\delta W = PdV$ ); o el trabajo de magnetización  $\delta W = BdM$ , donde  $B$  es el campo magnético aplicado y  $dM$  el cambio en la magnetización del sistema. Consecuentemente, suele considerarse al trabajo como una forma de transferencia de energía ordenada, a diferencia de la reconfiguración microscópica incontrolable asociada al flujo de calor.

Con respecto a la convención de signos empleada en este trabajo, consideraremos que el calor es positivo cuando ingresa al sistema y que el trabajo es positivo cuando es efectuado sobre el sistema.

A pesar de sus diferencias, el calor y el trabajo también presentan similitudes que, en algunos casos, pueden dificultar su identificación. La principal de ellas que ambas son *funciones de trayectoria*, es decir, que su valor depende no sólo de los estados inicial y final, sino también del proceso seguido por el sistema. Esto equivale a que sus diferenciales  $\delta Q$  y  $\delta W$  son inexactos. Nótese el empleo del símbolo  $\delta$  en este caso, para diferenciarlos de los diferenciales exactos, que están asociados a funciones de estado  $X$  que corresponderán a las propiedades termodinámicas, y cuyos diferenciales serán denotados de la forma estándar  $dX$ .

El descubrimiento de la vinculación entre el calor y el trabajo es uno de los resultados más importantes de la física clásica. El primer paso en este sentido fue la publicación del trabajo *The Mechanical Equivalent of Heat* por parte de Joule en el año 1845, en el cual establece la proporcionalidad entre el calor y el trabajo total intercambiados en un proceso cíclico. Con una elección de unidades adecuada y en terminología actual, el resultado se escribe [82, 83]:

$$\oint \delta Q = - \oint \delta W \quad (3.3.2)$$

y representa el enunciado básico de la *primera ley de la termodinámica*. A partir de este resultado es directo demostrar que a pesar de constituir diferenciales inexactos, la adición del calor y el trabajo es una función de estado, que denotamos  $E$  y que corresponde a la energía total del sistema [82, 83]:

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (3.3.3)$$

La interpretación de la ecuación anterior es clara: el cambio de energía de un sistema cerrado se debe exclusivamente a los flujos de energía a través de su frontera en las formas de calor y trabajo, y por lo tanto la energía total (la del sistema más la del ambiente con el que intercambia calor y trabajo) será una constante. En lo que refiere a esta tesis, las energías cinéticas y potenciales no juegan ningún papel, por lo que el símbolo  $E$  referirá exclusivamente a la *energía interna* almacenada en el sistema. Una curiosidad interesante es que, contrariamente al orden en que son presentadas en los textos y cursos de termodinámica, la formulación de este principio es posterior a la formulación de Carnot de la segunda ley [82, 83].

### 3.4. Segunda ley

La posibilidad de diseñar teóricamente procesos que satisfacen la conservación de la energía pero que son imposibles de observar en la práctica pone en evidencia la necesidad de enunciar una ley adicional que diferencie los procesos reales, de aquellos prohibidos por la naturaleza. Dentro de estos procesos inobservables que, sin embargo, satisfacen la primera ley, probablemente el caso más paradigmático es la existencia de un flujo de calor espontáneo hacia una región de mayor temperatura [82, 83].

El desarrollo histórico de la termodinámica estuvo invariablemente ligado a sus aplicaciones tecnológicas. En particular, la necesidad de convertir energía térmica en trabajo útil de manera *continua* condujo a la construcción de máquinas térmicas cuya sustancia de trabajo opera en *ciclos termodinámicos*. Por esta razón, los primeros enunciados de las leyes de la termodinámica (y particularmente de la segunda ley) hacen referencia a imposibilidades reales en procesos cíclicos. Dentro de este tipo de enunciados, se destacan las formulaciones de Clausius y de Kelvin-Planck:

#### Enunciado de Clausius

*Es imposible construir una máquina térmica operando entre dos focos térmicos en un ciclo termodinámico, y que tenga por único efecto transferir cierta cantidad de calor desde el foco frío hacia el foco caliente [87].*

#### Enunciado de Kelvin-Planck

*Es imposible construir una máquina térmica operando en un ciclo termodinámico, y que tenga por único efecto realizar trabajo extrayendo calor de un único foco térmico [88].*

La demostración de la equivalencia de ambos enunciados puede encontrarse en cualquier libro de termodinámica [82, 83]. El enunciado de Clausius resulta muy intuitivo, ya que versa

sobre el sentido natural de los flujos de calor. La transferencia de calor desde el foco frío al caliente en un proceso cíclico *del sistema* es ciertamente posible, pero requiere de trabajo externo, lo que implica una modificación en el estado del ambiente. Por lo tanto, semejante transferencia de calor está siempre acompañada de algún efecto adicional. La formulación de Kelvin-Planck, por su parte, aplicada en conjunto con la primera ley, pone de manifiesto otro aspecto fundamental de la naturaleza que no resulta evidente a partir de la formulación de Clausius: la imposibilidad de convertir todo el calor extraído de un foco térmico en trabajo, en un proceso cíclico. A efectos de completar el ciclo, debe existir alguna instancia en la que el sistema libere calor hacia otro foco de temperatura menor (en los ciclos típicos de potencia como el ciclo de Rankine, esta etapa de liberación de calor ocurre en el condensador). A menos que se disponga de otro foco a una temperatura incluso menor, ese calor desechado ya no podrá emplearse para realizar trabajo, por lo que su minimización en la implementación práctica de los distintos ciclos de potencia (con el consecuente aumento de su eficiencia) ha sido objeto permanente de estudio hasta nuestros días [89].

### 3.5. Entropía: enfoque clásico

En su célebre trabajo publicado en el año 1862 y titulado *On the Application of the Theorem of the Equivalence of Transformations to Interior Work*, Clausius presenta su famosa desigualdad, que versa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (3.5.1)$$

donde  $T$  la temperatura de la región de la frontera del sistema en donde se produce el intercambio de calor. En particular, la igualdad se produce para un conjunto particular de procesos denominados *internamente reversibles* (esto es, sin factores de irreversibilidad dentro de la frontera del sistema). En ese caso,  $\delta Q/T$  se vuelve un diferencial exacto, cuya función de estado  $S$  se denomina *entropía*:

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{int \ rev} \quad (3.5.2)$$

A partir de las Ecs. (3.5.1) y (3.5.2), es fácil demostrar que todo proceso infinitesimal satisface la desigualdad  $dS \geq \delta Q/T$ . Por conveniencia, este resultado suele escribirse en forma de igualdad:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen}, \quad \delta S_{gen} \geq 0 \quad (3.5.3)$$

donde  $\delta S_{gen}$  recibe el nombre de *entropía generada*. Este nuevo diferencial inexacto es siempre no negativo, es nulo para procesos reversibles, y puede demostrarse que su magnitud es tanto mayor cuanto mayor sea el trabajo requerido para revertir el proceso. Por lo tanto, la entropía generada puede interpretarse como una medida de la *irreversibilidad* inherente al proceso. Por supuesto que distintas elecciones de la frontera del sistema incluirán distintas irreversibilidades en su interior y, por lo tanto, proporcionarán distintos valores de entropía generada.

A modo de ejemplo, consideremos un sistema aislado compuesto por dos subsistemas A y B que se encuentran a sendas temperaturas uniformes  $T_A > T_B$  e intercambian una cantidad de calor  $\delta Q_A = -\delta Q_B = \delta Q$ . Dado que la entropía es aditiva, y en virtud de la Ec. (3.5.3), el cambio de entropía del sistema total será:

$$dS_{tot} = dS_A + dS_B = \delta S_{gen(A)} + \delta S_{gen(B)} + \delta Q \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (3.5.4)$$

Cada uno de los términos no negativos  $\delta S_{gen(A)}$ ,  $\delta S_{gen(B)}$  representa la entropía generada debido a las irreversibilidades interiores a cada sistema, por lo que corresponden a los diferenciales de *entropía generada interna* o *intrínseca*. Obsérvese que el último término también es no negativo debido a que si  $T_A > T_B$ , el calor fluirá de A hacia B, por lo que tanto  $\delta Q$  como el factor entre paréntesis serán negativos, y su producto tendrá signo positivo. Dicho término puede interpretarse fácilmente como la entropía producida *en la frontera común* de los sistemas debido a la transferencia de calor: será cero si no existe intercambio de calor, o si las temperaturas de los sistemas son iguales o difieren infinitesimalmente, en cuyo caso la transferencia de calor será reversible. Concluimos entonces que la variación total de entropía es igual a la suma de las entropías generadas internamente en cada uno de los sistemas, más la entropía generada en la frontera por la transferencia de calor, y es siempre una cantidad no negativa:

$$dS_{tot} = \sum \delta S_{gen} \geq 0 \quad (3.5.5)$$

Nótese que si bien la segunda ley de la termodinámica es independiente del concepto de entropía, el empleo de esta propiedad permite expresar dicha ley de una forma muy simple: *la entropía de un sistema aislado nunca decrece*.

Vale la pena detenerse en el caso particular en que el sistema B es una reserva térmica. Las reservas térmicas son sistemas internamente reversibles ( $S_{gen(B)} = 0$ ) que, debido a su extensión, logran mantener su temperatura constante durante los procesos, con independencia del calor que se extraiga o se deposite en ellos. Bajo estas hipótesis, si extendemos la frontera de A hasta los límites de la reserva, la entropía generada intrínseca que se obtiene a partir de la Ec. (3.5.3) aplicada al sistema A coincidirá con el cambio de entropía del sistema total, pues la irreversibilidad por transferencia de calor está siendo considerada dentro de A, y paralelamente no se crea entropía en B debido a la hipótesis de reversibilidad interna. Por lo tanto:

$$dS_{AB} = \delta S_{gen(A)} = dS_A - \frac{\delta Q}{T_B} \quad (3.5.6)$$

Nótese que a partir de las expresiones (3.3.3) y (3.5.3) de la primera y la segunda ley, podemos escribir:

$$TdS = dE - \delta W + T\delta S_{gen} \quad (3.5.7)$$

de donde se deduce que el trabajo realizado *por el sistema* adopta la forma

$$\delta W^{sist} = -\delta W = -(dE - TdS) - T\delta S_{gen}. \quad (3.5.8)$$

A partir de este resultado notamos que para sistemas en contacto con una reserva térmica a temperatura  $T > 0$  que sufren un cambio de estado dado ( $dE$ ,  $dS$  fijos), el máximo trabajo ocurrirá cuando no hay generación de entropía en el proceso ( $\delta S_{gen} = 0$ ), en cuyo caso:

$$\delta W_{max}^{sist} = -(dE - TdS) = -dF \quad (3.5.9)$$

donde

$$F = E - TS \quad (3.5.10)$$

es la *energía libre de Helmholtz*.

Nótese también que en el caso reversible con trabajo arbitrario de un único tipo, podemos escribir:

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{Y}{T}dX \quad (3.5.11)$$

Considerando como variables independientes  $E$  y  $X$ , el diferencial de entropía se escribe

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_X dE - \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_E dX, \quad (3.5.12)$$

por lo que comparando las expresiones anteriores, podemos obtener la temperatura del sistema como la derivada parcial de la entropía respecto a la energía, en un proceso sin trabajo:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_X \quad (3.5.13)$$

Esta definición será la base de nuestra exploración del concepto de temperatura en el régimen cuántico. Del mismo modo, evaluaremos la respuesta del sistema en lo que refiere a las variaciones de temperatura producidas exclusivamente por el flujo de calor a través del *calor específico*:

$$C_X = \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_X \quad (3.5.14)$$

### 3.6. Interpretación estadística de la termodinámica

A pesar de los beneficios que presenta la introducción del concepto de entropía desde el punto de vista práctico, es difícil adquirir una comprensión física profunda de dicho concepto manteniéndonos exclusivamente dentro del marco de la termodinámica clásica. Esta observación vale también para otras propiedades cuya interpretación es más intuitiva, como la temperatura. Y del mismo modo que la teoría cinética de los gases resultó fundamental para interpretar la temperatura desde el punto de vista microscópico, la mecánica estadística, y en particular, los trabajos de Boltzmann, hicieron lo propio con el concepto de entropía [11].

Ya comentamos que el estado termodinámico de un sistema macroscópico en equilibrio queda completamente definido conociendo los valores de un conjunto reducido de propiedades. Diremos entonces que dicho conjunto define un *macroestado* del sistema. Pero es intuitivamente claro que a nivel microscópico existe un conjunto potencialmente grande de configuraciones de las componentes del sistema (microestados) que son percibidos desde la escala del observador como un mismo macroestado. Asumiendo que todos los microestados son equiprobables, es razonable suponer que el macroestado de equilibrio será aquel que maximiza el número de microestados compatibles con las restricciones a las que está sometido el sistema.

Consideremos entonces un sistema aislado compuesto por dos subsistemas  $A$  y  $B$  que intercambian energía en forma de calor. Si la energía total es  $E_A + E_B = E$ , a partir de las observaciones del párrafo anterior y denotando por  $\Omega$  al número de microestados, es sencillo mostrar que, en ausencia de correlaciones iniciales, el estado de equilibrio verifica:

$$\frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial E_A} = \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \quad (3.6.1)$$

Dado que la magnitud que se iguala para ambos sistemas al alcanzarse el equilibrio térmico es la temperatura, es claro que cada término de la ecuación anterior debe ser cierta función de dicha propiedad, que denotamos  $f(T)$ . Comparando este resultado con la Ec. (3.5.13) deducida en el marco de la termodinámica clásica, resulta evidente que la elección adecuada para  $f$  es  $f(T) = 1/T$ , y que el logaritmo de  $\Omega$  debe interpretarse, a menos de una constante, como la entropía del sistema:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.6.2)$$

El valor de  $k_B$  para el cual la ecuación anterior proporciona valores idénticos a la entropía termodinámica es

$$k = k_B = 1,380649 \times 10^{-23} J/K$$

y se denomina *constante de Boltzmann*. Curiosamente, esta constante no fue introducida por Boltzmann sino por Planck, en su famoso trabajo sobre la radiación del cuerpo negro (y en el que, dicho sea de paso, también vio la luz la constante que lleva su nombre). La Ec. (3.6.2) establece una clara relación entre la entropía y el mundo microscópico: es una medida de la cantidad de microconfiguraciones posibles que podrían estar dando lugar al estado macroscópico observado.

A modo de ejemplo, consideremos  $N$  objetos físicos idénticos con un espectro de energías discreto  $E_1, \dots, E_k$ , valores que pueden ser ocupados con la misma probabilidad. Es claro que para una distribución particular en la que  $n_j$  partículas poseen energía  $E_j$ ,  $j = 1, \dots, k$ , la cantidad de microconfiguraciones del sistema es:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_k!} \quad (3.6.3)$$

donde  $\sum_{j=1}^k n_j = N$ . En el límite termodinámico, la Ec. (3.6.2) en combinación con la aproximación de Stirling:  $n! \simeq n \ln n - n$ , conducen, después de alguna manipulación algebraica, a la siguiente expresión para la entropía:

$$S \simeq -k_B \sum_{j=1}^k p_j \ln p_j, \quad (3.6.4)$$

donde  $p_j = n_j/N$  es la fracción relativa de partículas con energía  $E_j$ . La expresión anterior se denomina *Entropía de Gibbs*. En sistemas fuera del equilibrio, las fracciones relativas pueden tomar cualquier valor siempre que satisfagan la condición de normalización. Pero si el sistema alcanza un estado de equilibrio, entonces la distribución de partículas entre los diferentes niveles adopta una forma muy particular, que veremos a continuación.

Supongamos que el sistema posee energía total  $E$ . En virtud de las observaciones realizadas anteriormente, el estado de equilibrio es aquel que maximiza la cantidad de microestados compatibles, y que por lo tanto, maximiza la entropía sujeta a las restricciones del problema, en este caso, la conservación de la energía total  $E$  y la condición de normalización. Luego, la obtención de la distribución de equilibrio se reduce a la resolución del siguiente problema de optimización:

$$\begin{cases} \max \left[ -k_B \sum_{j=1}^k p_j \ln p_j \right] \\ \sum_{j=1}^k p_j E_j = E \\ \sum_{j=1}^k p_j = 1 \end{cases} \quad (3.6.5)$$

cuya solución se obtiene de forma directa mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, dando lugar a la denominada *distribución canónica* o *de Gibbs*:

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (3.6.6)$$

donde  $Z = \sum_{j=1}^k e^{-\beta E_j}$  es la *función de partición*, y  $\beta$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de que la energía total es constante. Para dar interpretación física a dicho multiplicador, primero observamos que a partir de las Ecs. (3.6.4) y (3.6.6), la entropía en el equilibrio termodinámico vale:

$$S = k_B \beta E + k_B \ln Z \quad (3.6.7)$$



Es fácil verificar que esta ecuación es consistente con el caso clásico (ver la segunda igualdad en la Ec.(3.5.9)), si se cumple que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad F = -k_B T \ln Z. \quad (3.6.8)$$

Finalmente, veremos que la interpretación estadística también permite arrojar luz sobre la interpretación microscópica de los conceptos de calor y trabajo. A partir de las Ecs. (3.5.9), (3.6.8) y la expresión de la función de partición, se obtiene:

$$\delta W = \sum_{j=1}^N p_j dE_j. \quad (3.6.9)$$

Por otro lado, el cambio infinitesimal de energía del sistema es

$$dE = \sum_{j=1}^N dp_j E_j + \sum_{j=1}^N p_j dE_j. \quad (3.6.10)$$

En virtud de la Ec. (3.6.9), es claro que el segundo término en el lado derecho de la ecuación anterior coincide con el trabajo efectuado sobre el sistema. En consecuencia:

$$\delta Q = \sum_{j=1}^N dp_j E_j. \quad (3.6.11)$$

Concluimos entonces que desde el punto de vista microscópico, el trabajo está asociado a la modificación de los niveles energéticos del sistema, mientras que el calor tiene por efecto producir una reconfiguración de las poblaciones de dichos niveles.

## 3.7. Algunos resultados en el régimen cuántico

### 3.7.1. Calor, trabajo y energía interna

Uno de los aspectos más contraintuitivos de la mecánica cuántica es el carácter probabilístico del resultado de las mediciones efectuadas sobre los sistemas. El hecho de que sistemas en exactamente el mismo estado cuántico proporcionen distintos resultados al medir un observable dado, sugiere que los intentos de extender la termodinámica a dichos sistemas deben adoptar un enfoque necesariamente estadístico. Siguiendo esta consigna, es razonable definir la energía interna del sistema cuando se encuentra en el estado  $\rho$  como el valor esperado de las medidas de energía sobre un ensemble de sistemas idénticos a  $S$ , en el estado dado:

$$E = \langle H \rangle = \text{tr}[\rho H] \quad (3.7.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad reducida del sistema, y  $H$  es su Hamiltoniano local. A partir de la ecuación anterior, podemos escribir el cambio infinitesimal de energía interna como

$$dE = \text{tr}[d\rho H] + \text{tr}[\rho dH] \quad (3.7.2)$$

Expresando los operadores en la base de autoestados de  $H$ , el primer término en el lado derecho de la ecuación anterior adopta la forma:

$$\text{tr}[d\rho H] = \sum_{j=1}^N dp_j E_j \quad (3.7.3)$$

donde  $\{E_j\}$  son las autoenergías del sistema, y  $\{p_j\}$  sus correspondientes probabilidades, que coinciden con los elementos diagonales de  $\rho$ . Por otro lado, el segundo término es

$$\text{tr}[\rho dH] = \sum_{j=1}^N p_j dE_j. \quad (3.7.4)$$

La comparación de estos resultados con las Ecs. (3.6.9) y (3.6.11) sugiere adoptar las siguientes definiciones de calor y trabajo en el régimen cuántico:

$$\delta Q = \text{tr}[d\rho_S H], \quad (3.7.5)$$

y

$$\delta W = \text{tr}[\rho_S dH] \quad (3.7.6)$$

Estas definiciones fueron propuestas hace más de 40 años en la referencia [55], y desde entonces este ha sido el abordaje estándar en lo que refiere a estas cantidades, por lo que nos referiremos a las Ecs. (3.7.5) y (3.7.6) como el *paradigma estándar*. Sin embargo, otras nociones de calor y trabajo también han sido empleadas en la literatura [90, 91, 92, 93], por lo que la correcta identificación de estas cantidades puede considerarse un problema abierto. Como veremos más adelante, el análisis crítico de este paradigma es uno de los principales objetivos de este trabajo.

### 3.7.2. Entropía de von Neumann

La *entropía de von Neumann* es una de las extensiones del concepto de entropía más empleadas en el régimen cuántico. Originalmente concebida por von Neumann por medio de un experimento mental en el año 1927 [94], la entropía de von Neumann de un operador densidad  $\rho$  se define como:

$$S_{\text{vN}}(\rho) = -k_B \text{tr}(\rho \ln \rho), \quad (3.7.7)$$

donde, por conveniencia, hemos incluido la constante de Boltzmann en la definición. Es sencillo ver que si el espectro de dicho operador está constituido por los autovalores  $\{\lambda_j\}, j = 1, \dots, N$  entonces la entropía se reduce a la expresión:

$$S_{\text{vN}} = -k_B \sum_{j=1}^N \lambda_j \ln \lambda_j, \quad (3.7.8)$$

donde la fórmula se extiende de manera continua a la situación en que existan autovalores nulos utilizando que  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda \ln \lambda = 0$ .

Comparando la ecuación anterior con la Ec. (3.6.4), observamos que la entropía de von Neumann no es otra cosa que la entropía de Gibbs de la distribución de probabilidad que rige los autoestados de  $\rho$ . Al igual que aquella, sólo coincidirá con la entropía termodinámica para un conjunto particular de estados del sistema.

Para determinar dichos estados, conviene recordar que en el marco de la teoría de la información, la expresión  $-\sum_{j=1}^N p_j \ln p_j$  recibe el nombre de *entropía de Shannon*, y representa una medida de la incerteza asociada a una variable aleatoria que puede tomar  $N$  valores con distribución  $\{p_j\}$ . Según la prescripción de Jaynes [95], si sólo conocemos el valor medio de la energía del sistema, debemos asignarle el estado que maximiza la entropía de Shannon sujeta al vínculo  $E = \langle H \rangle = cte$ , de donde fácilmente se obtiene:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})}. \quad (3.7.9)$$

Los operadores densidad del tipo (3.7.9) son la extensión natural de la distribuciones de Gibbs en el régimen cuántico, por lo que son denominados *Estados de Gibbs*, o *estados térmicos*. Como en este caso el Hamiltoniano y el operador densidad conmutan, los autovalores de  $\rho$  satisfacen que

$$\lambda_j = p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}. \quad (3.7.10)$$

Sustituyendo este resultado en la Ec. (3.7.8), obtenemos que, para estos estados,  $S_{\text{vN}}$  coincide con la entropía clásica dada por la Ec. (3.6.6), pero para otros estados del sistema es claro que esto deja de ser cierto. En particular, debe notarse que como  $S_{\text{vN}}$  depende exclusivamente del operador densidad, se encuentra definida para estados arbitrarios del sistema, a diferencia de la entropía termodinámica que sólo existe si el sistema se encuentra en un estado de equilibrio.

Una de las utilidades principales de esta entropía es que, para sistemas cuánticos bipartitos en estados puros, la entropía de von Neumann de los subsistemas representa una medida de su nivel de entrelazamiento [96]. A continuación citamos, sin demostración, otras propiedades adicionales de  $S_{\text{vN}}$ . Las demostraciones pueden encontrarse, por ejemplo, en [68].

- $S_{\text{vN}}$  es constante en evoluciones unitarias.
- $0 \leq S_{\text{vN}}(\rho) \leq \ln[\dim \mathcal{H}_S]$ . Los extremos se obtienen cuando el estado es puro ( $S_{\text{vN}} = 0$ ) y cuando está máximamente mezclado ( $S_{\text{vN}} = \ln[\dim \mathcal{H}_S]$ ).
- Si el sistema  $AB$  se encuentra en un estado puro, entonces  $S_{\text{vN}}(\rho_A) = S_{\text{vN}}(\rho_B)$ . La demostración es una consecuencia directa de la *descomposición de Schmidt* [68].
- $S_{\text{vN}}$  es no decreciente ante medidas proyectivas. Sin embargo, puede disminuir ante medidas generalizadas.
- Si  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son estados arbitrarios, entonces  $S_{\text{vN}}(\rho_1 \otimes \rho_2) = S_{\text{vN}}(\rho_1) + S_{\text{vN}}(\rho_2)$ .
- $S_{\text{vN}}$  es una función cóncava: Si  $\{p_j\}$  es una distribución de probabilidad asociada a un conjunto de estados  $\{\rho_j\}$ , entonces  $S_{\text{vN}}(\sum_j p_j \rho_j) \geq \sum_j p_j S_{\text{vN}}(\rho_j)$ .

Si bien hemos mostrado que en el equilibrio se reduce al valor clásico, la utilización de  $S_{\text{vN}}$  en los análisis termodinámicos sigue siendo objeto de debate [97]. A lo largo de este trabajo asumiremos que la entropía de von Neumann es, en efecto, la extensión “correcta” de la entropía termodinámica, y exploraremos las consecuencias de esta hipótesis.

### 3.7.3. Entropía generada

Hemos visto que  $S_{\text{vN}}$  sólo es aditiva para estados producto de sistemas bipartitos, a diferencia de la entropía tradicional. Sin embargo, el aspecto más conflictivo que presenta el empleo de  $S_{\text{vN}}$  está vinculado a su evolución en sistemas aislados. Dado que las transformaciones unitarias preservan los autovalores del operador densidad, la entropía de von Neumann de un sistema aislado permanece constante. Sin embargo, la entropía termodinámica en procesos reales siempre crece (o a la sumo se mantiene constante) debido a la presencia de irreversibilidades. La imposibilidad por parte de  $S_{\text{vN}}$  de dar cuenta de la entropía generada ha representado un enorme desafío para los intentos de conciliar la termodinámica y la mecánica cuántica, y diversas propuestas han sido utilizadas para intentar describir la irreversibilidad en este régimen [98, 99, 100].

Una de las visiones más extendidas en la literatura sostiene que, a diferencia de lo que ocurre en el caso clásico, en el que la variación de entropía y la generación de entropía de un sistema aislado siempre coinciden, estas cantidades deben considerarse como magnitudes independientes en el caso cuántico. En lo que sigue, analizaremos una propuesta que sigue esa filosofía [99].

Consideremos un sistema  $S$  en contacto con una reserva  $R$  de tamaño arbitrario, inicialmente en un estado de Gibbs  $\rho_R(0) = e^{-\beta H_R} / \text{tr}(e^{-\beta H_R})$ , donde  $H_R$  es el Hamiltoniano de la reserva (que asumimos constante) y  $\beta$  es el inverso de su temperatura inicial. Asumiendo un estado inicial descorrelacionado, y en virtud de que la evolución global es unitaria, se tiene que:

$$S_{\text{vN}}^{SR}(t) = S_{\text{vN}}^{SR}(0) = S_{\text{vN}}^S(0) + S_{\text{vN}}^R(0) \quad (3.7.11)$$

Sumando  $S_{\text{vN}}^S(t)$  a ambos lados, se obtiene:

$$S_{\text{vN}}^S(t) - S_{\text{vN}}^S(0) = -S_{\text{vN}}^{SR}(t) + S_{\text{vN}}^S(t) + S_{\text{vN}}^R(0) \quad (3.7.12)$$

Usando la definición de entropía (para simplificar la notación empleamos  $k_B = 1$ ) y que  $S_{\text{vN}}^S(t) = -\text{tr}_S[\rho_S(t) \ln \rho_S(t)] = -\text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(\rho_S(t) \otimes I_R)]$ , la variación de entropía de  $S$  puede escribirse como

$$\Delta S_{\text{vN}}^S(t) = \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln \rho(t)] - \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(\rho_S(t) \otimes I_R)] - \text{tr}_R[\rho_R(0) \ln \rho_R(0)]. \quad (3.7.13)$$

Restando y sumando  $\text{tr}_R[\rho_R(t) \ln \rho_R(0)]$ , y reemplazando el término negativo por su expresión equivalente  $-\text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(I_S \otimes \rho_R(0))]$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{vN}}^S(t) = & \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln \rho(t)] - \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(\rho_S(t) \otimes I_R)] - \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(I_S \otimes \rho_R(0))] \\ & + \text{tr}_R[(\rho_R(t) - \rho_R(0)) \rho_R(0)], \end{aligned} \quad (3.7.14)$$

o, equivalentemente:

$$\Delta S_{\text{vN}}^S(t) = \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln \rho(t)] - \text{tr}_{SR}[\rho(t) \ln(\rho_S(t) \otimes \rho_R(0))] + \text{tr}_R[(\rho_R(t) - \rho_R(0)) \rho_R(0)]. \quad (3.7.15)$$

En este punto es conveniente introducir *divergencia de Kullback-Leibler*, también denominada *entropía relativa* de dos estados  $\rho$  y  $\sigma$ :

$$D(\rho \parallel \sigma) = \text{tr}[\rho \ln \rho] - \text{tr}[\rho \ln \sigma]. \quad (3.7.16)$$

Esta cantidad es siempre no negativa, y generaliza la entropía relativa clásica entre dos distribuciones de probabilidad, por lo que representa una medida (no simétrica) de la distancia entre dos operadores densidad [68]. Empleando esta definición, junto a la expresión del estado de Gibbs de la reserva y la Ec. (3.7.5) que define el calor intercambiado, obtenemos:

$$\Delta S_{\text{vN}}^S(t) = D(\rho(t) \parallel \rho_S(t) \otimes \rho_R(0)) + \beta Q \quad (3.7.17)$$

Comparando esta ecuación con la expresión clásica de la primera ley, Ec. (3.5.3), es claro que podemos identificar la entropía generada mediante el término (incluyendo nuevamente  $k_B$ ):

$$S_{\text{gen}}(t) = k_B D(\rho(t) \parallel \rho_S(t) \otimes \rho_R(0)). \quad (3.7.18)$$

La no negatividad de la entropía generada es en este contexto una consecuencia directa de que la entropía relativa goza de dicha propiedad. Sin embargo, a diferencia del caso clásico, no necesariamente es una función monótona creciente, ya que el sistema puede presentar recurrencias. Es esperable que el comportamiento monótono ocurra en el límite de reservorios

grandes, de forma de reducir la posibilidad de que el sistema retorne a estados cercanos al estado descorrelacionado inicial. Es interesante notar que la entropía generada queda expresada en términos de la distancia a un estado descorrelacionado, por lo que puede interpretarse como una medida de las correlaciones creadas entre el sistema y la reserva. Sin embargo, debe observarse que el estado descorrelacionado que figura en la Ec. (3.7.18) no es el producto de las densidades marginales en el instante actual, ya que el estado de la reserva aparece evaluado en el instante inicial. Del mismo modo, sólo puede asegurarse que  $\beta$  está asociado a la temperatura de la reserva durante todo el proceso en el límite de reservorios muy grandes.

Es posible mostrar que en el límite de acoplamiento débil, si el sistema alcanza un estado de equilibrio  $\rho_S^{eq}$ , la expresión (3.7.18) adopta la forma [100]:

$$S_{gen}(t) = k_B [D(\rho_S(0) \parallel \rho_S^{eq}) - D(\rho_S(t) \parallel \rho_S^{eq})], \quad (3.7.19)$$

Esta relación, aunque aproximada, posee la ventaja de expresar la entropía generada en términos de la densidad reducida del sistema, a diferencia de la Ec. (3.7.18) que requiere del conocimiento de la densidad global.



# Capítulo 4

## Termodinámica del qubit

En este capítulo nos enfocaremos en el estudio de los sistemas cuánticos de dos niveles (qubits) desde el punto de vista termodinámico. A pesar de su simplicidad, la comprensión de estos sistemas es de fundamental importancia debido a su papel estructural en el desarrollo de nuevas tecnologías, particularmente en lo referido a la implementación de la computación cuántica. A partir de la aceptación del paradigma visto en el capítulo anterior concerniente a las nociones de calor y trabajo, desarrollaremos la correspondiente termodinámica del qubit y aplicaremos los resultados en varios modelos concretos. Todos los resultados presentados en este capítulo son originales y han sido publicados en las referencias [101, 102, 103].

### 4.1. Preliminares

#### 4.1.1. Propiedades termodinámicas

Hemos visto que la interpretación estadística resulta fundamental para arrojar luz sobre la naturaleza última de ciertas propiedades termodinámicas, como la entropía o la temperatura. Al abordar el estudio de sistemas cuánticos, nos encontramos con que el carácter inherentemente probabilístico de los resultados de las medidas efectuadas sobre estos sistemas, en conjunto con el hecho de que típicamente se encuentran en estados mezclados, imponen el enfoque estadístico ya no sólo como el más conveniente, sino como el único posible.

Esta característica de los sistemas cuánticos sugiere que una forma natural de entender las propiedades termodinámicas es interpretarlas como los valores esperados de ciertos operadores, o en el caso más general, como funciones construidas a partir de esos valores esperados. La adopción de este enfoque implica resignar la posibilidad de aplicar los resultados a procesos individuales, ya que el valor de una propiedad termodinámica sólo representará el promedio de las mediciones realizadas en idénticas condiciones sobre una gran cantidad de copias del sistema. A modo de ejemplo, la entropía de von Neumann  $S_{\text{vN}} = -\text{tr}[\rho \log \rho]$  puede interpretarse como el valor esperado del operador *sorpresa*  $-\log(\rho)$ , por lo que desde el punto de vista descrito, es una propiedad termodinámica.

#### 4.1.2. Postulado de estado

En el capítulo anterior comentamos que además de los cuatro principios de la termodinámica, la teoría clásica emplea un axioma adicional denominado *postulado de estado*, el cual

establece qué cantidad de propiedades independientes deben especificarse para determinar el estado termodinámico de un sistema.

Siguiendo esta filosofía, en el régimen cuántico también resultaría útil disponer de un conjunto de propiedades que permitan expresar cualquier otra propiedad. Recordando que el estado de un sistema cuántico abierto queda determinado conociendo su operador densidad reducida, y que para el caso de un sistema de dos niveles dicho operador puede ponerse en correspondencia biunívoca con un punto en la esfera de Bloch a través de la relación

$$\rho_s = \frac{1}{2}[\mathbb{I} + \vec{B} \cdot \vec{\sigma}], \quad \vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z), \quad (4.1.1)$$

resulta claro que son necesarios tres parámetros para describir completamente el estado del sistema. A la luz de lo anterior, una posibilidad natural es, precisamente, elegir como propiedades fundamentales a las componentes del vector de Bloch:

$$\vec{B} = (B_x, B_y, B_z). \quad (4.1.2)$$

Dichas componentes no solo definen el estado, sino que además satisfacen nuestra definición de propiedad termodinámica, pues corresponden (a menos de un factor  $\hbar/2$ ) a los valores esperados de los operadores de espín, tal como fue mostrado en el Cap. 2. A modo de ejemplo, la entropía de von Neumann puede ser expresada en términos de estas propiedades a través del módulo  $B$  del vector de Bloch, en la forma:

$$\frac{S_{vN}}{k_B} = - \left( \frac{1+B}{2} \right) \ln \left( \frac{1+B}{2} \right) - \left( \frac{1-B}{2} \right) \ln \left( \frac{1-B}{2} \right). \quad (4.1.3)$$

Es claro que otras elecciones son igualmente válidas. Por ejemplo, las componentes del vector de Bloch a lo largo de tres direcciones ortogonales arbitrarias  $\hat{x}', \hat{y}'$  y  $\hat{z}'$

$$B_{x'} = \vec{S} \cdot \hat{x}', \quad B_{y'} = \vec{S} \cdot \hat{y}', \quad B_{z'} = \vec{S} \cdot \hat{z}', \quad (4.1.4)$$

también representan un conjunto válido de propiedades independientes, y, consecuentemente, determinan el estado del sistema.

## 4.2. Energía interna, calor, trabajo y primera ley

Consideraremos situaciones en las que el qubit de interés y el ambiente  $E$  con el que interactúa constituyen un sistema aislado, cuya evolución unitaria será gobernada por un Hamiltoniano que puede escribirse como la suma de los respectivos Hamiltonianos locales  $H$  y  $H_E$ , más un término de interacción  $H_{int}$ :

$$H_{tot} = H + H_E + H_{int} \quad (4.2.1)$$

En el límite de acoplamiento débil la energía de interacción es despreciable en comparación con las energías de los subsistemas, por lo que tiene sentido definir la energía interna como el valor esperado del Hamiltoniano local  $H$ . Debido a su carácter Hermítico, la expresión matricial de  $H$  siempre puede ser escrita como una combinación lineal de las matrices de Pauli, a menos de un término adicional que sea múltiplo escalar de la identidad. La omisión de este término en el análisis no produce consecuencias físicas, ya que su presencia sólo se manifiesta en una traslación de los autovalores de energía del sistema. En consecuencia, el Hamiltoniano local adoptará la forma

$$H = -\vec{v} \cdot \vec{\sigma}. \quad (4.2.2)$$



Nótese que independientemente del sistema de dos niveles que estemos considerando, la Ec. (4.2.2) muestra que su dinámica es equivalente a la de un espín en un campo magnético externo que apunta en la dirección  $\hat{v}$ , razón por la cual  $\vec{v}$  será denominado *campo efectivo*. Debe notarse, sin embargo, que su módulo ya posee unidades de energía. En particular, es fácil verificar que los autovalores de (4.2.2) (las autoenergías del sistema) son  $\pm\varepsilon = \pm|\vec{v}|$ . Luego, empleando las Ecs. (2.6.13), (3.7.1), (4.1.1) y (4.2.2), se obtiene

$$E = \langle H_S \rangle = \text{tr}[\rho_S H] = -\vec{B} \cdot \vec{v}, \quad (4.2.3)$$

por lo que la energía interna del sistema es el producto escalar entre el vector de Bloch y el campo efectivo.

Recordemos que en el contexto del paradigma 1, el calor se define como la variación de energía interna vinculada a la dependencia temporal del operador densidad (en este caso, codificada en  $\vec{B}$ ), mientras que el trabajo representa la variación de energía producida por los cambios en el Hamiltoniano del sistema (definido por el vector  $\vec{v}$ ). Luego, diferenciando la Ec. (4.2.3)

$$dE = -d\vec{B} \cdot \vec{v} - \vec{B} \cdot d\vec{v} \quad (4.2.4)$$

y en virtud de las observaciones anteriores, identificamos al calor y al trabajo con las expresiones:

$$\delta Q \equiv -d\vec{B} \cdot \vec{v}, \quad (4.2.5)$$

$$\delta W \equiv -\vec{B} \cdot d\vec{v}. \quad (4.2.6)$$

Con estas definiciones, la primera ley mantiene su forma clásica

$$dE = \delta Q + \delta W. \quad (4.2.7)$$

### 4.3. Temperatura

Para introducir la noción de temperatura, partiremos de la hipótesis de que la entropía de von Neumann, Ec.(4.1.3), es una extensión válida de la entropía termodinámica en el régimen cuántico. A diferencia de aquella,  $S_{vN}$  es una función del operador densidad reducida, por lo que se encuentra bien definida para cualquier estado, sea o no de equilibrio.

Por otro lado, la energía interna, Ec. (4.2.3), también está definida para estados arbitrarios. Esto implica que podemos interpretar la definición usual de temperatura como la restricción a los estados de equilibrio, de la siguiente definición más general:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S_{vN}}{\partial E} \quad (4.3.1)$$

donde la derivada parcial debe calcularse en un proceso sin trabajo, lo que queda garantizado manteniendo  $\vec{v}$  constante. Para implementar el cálculo, primero notamos que si bien la entropía depende de las tres componentes del vector de Bloch a través de su módulo  $B$ , la energía interna sólo depende de la componente paralela al campo efectivo  $B_{\parallel} = \vec{B} \cdot \hat{v}$ , en la forma:

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{v} = -\varepsilon B_{\parallel}, \quad (4.3.2)$$

donde hemos usado que  $|\vec{v}| = \varepsilon$ , y por lo tanto:

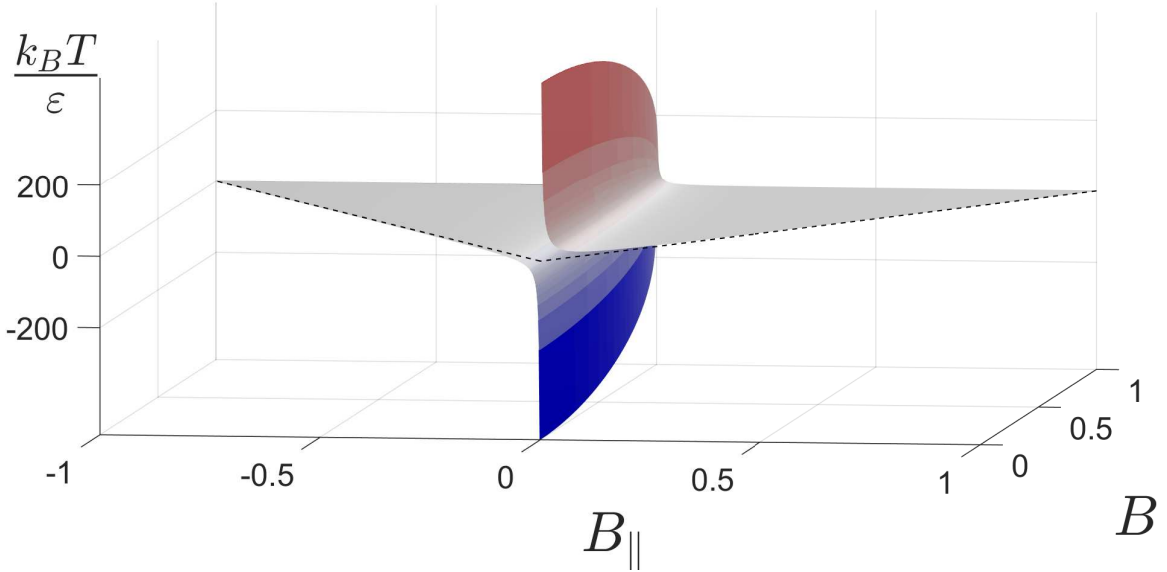
$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S_{vN}}{\partial B_{\parallel}} \quad (4.3.3)$$

Es sencillo verificar que se satisfacen las relaciones

$$\frac{dS_{vN}}{dB} = -k_B \tanh^{-1}(B), \quad \frac{\partial B}{\partial B_{\parallel}} = \hat{v} \cdot \hat{B} = \frac{B_{\parallel}}{B}$$

por lo que la aplicación de la regla de la cadena conduce a las siguientes expresiones finales para temperatura del qubit, como función de su estado reducido y de su Hamiltoniano instantáneo:

$$T = \frac{\varepsilon}{k_B(\hat{v} \cdot \hat{B}) \tanh^{-1}(B)} = \frac{\varepsilon B}{k_B B_{\parallel} \tanh^{-1}(B)}. \quad (4.3.4)$$



**Figura 4.1:** Temperatura adimensional  $k_B T / \varepsilon$ , como función del módulo  $B$  del vector de Bloch, y de su componente paralela al campo efectivo,  $B_{\parallel}$ .

En la Fig. 4.1 se representa la temperatura del qubit en función de  $B$  y  $B_{\parallel}$ , para un campo efectivo fijo. Se aprecian dos ramas, una de las cuales está asociada a estados de temperatura positiva ( $B_{\parallel} > 0$ ), y la otra a estados de temperatura negativa ( $B_{\parallel} < 0$ ), mientras que para el caso particular en que la componente paralela es cero, la temperatura no está definida (diverge a  $\pm\infty$  a medida que  $B_{\parallel}$  tiende a  $0^{\pm}$ ). Este comportamiento es típico de los sistemas magnéticos, incluso si el espín es considerado como una variable clásica, como en el modelo de Ising en una dimensión. En dicho modelo se observa que para temperaturas positivas la mayoría de los espines apuntan en la dirección del campo aplicado, produciendo una magnetización neta en esa dirección. Por otro lado, estados transitorios de temperatura negativa son posibles si la mayoría de los espines apuntan en sentido contrario al campo. Para temperatura infinita, positiva o negativa, el sistema se encuentra totalmente desordenado y el valor esperado de la magnetización (que resulta equivalente a  $B_{\parallel}$  en nuestro modelo) es cero [104].

El hecho de que la temperatura no esté definida para los estados ubicados en el plano ecuatorial  $B_{\parallel} = 0$  es consecuencia de una convención histórica. En tiempos de Kelvin, no existía evidencia sobre la posibilidad de que un sistema pudiera encontrarse en estados de temperatura negativa. Sin embargo, actualmente es un hecho bastante aceptado que temperaturas negativas pueden ser alcanzadas en sistemas con un espectro discreto y finito (en átomos de dos niveles, esto está asociado al fenómeno conocido como *inversión de poblaciones* [105, 106, 107, 108, 109, 110, 111]). Dado que los estados con temperatura negativa son más energéticos que aquellos de temperatura positiva, la escala Kelvin extendida a temperaturas negativas no es una escala

ordenada, en el sentido de que la energía puede fluir espontáneamente desde regiones de menor temperatura (positiva) a otras de mayor temperatura (negativa). Si Kelvin hubiera elegido  $T' = -1/T$  en lugar de  $T$  en la construcción de su escala, la temperatura variaría de forma continua (como la energía) adoptando el valor  $T' = 0$  a medida que el vector de Bloch atraviesa el plano ecuatorial [112].

Nótese que excepto por aquellos estados de temperatura indefinida, todos los estados puros ( $B = 1$ ) se encuentran a temperatura cero. Cabe aclarar que los estados puros son estados fuera del equilibrio; en caso de hallarse en equilibrio térmico con un ambiente a temperatura cero, el qubit sólo puede encontrarse en el estado fundamental.

Sabemos que los estados de equilibrio térmico análogos a la distribución canónica clásica están descritos por operadores de la forma

$$\rho_S = \frac{e^{-\beta_E H}}{\text{tr}(e^{-\beta_E H})}, \quad (4.3.5)$$

donde  $\beta_E = (k_B T_E)^{-1}$  y  $T_E$  es la temperatura del ambiente. En ese caso, la Ec. (4.1.1) se reduce a:

$$\rho_S = \frac{1}{2}[\mathbb{I} + \vec{B}_{eq} \cdot \vec{\sigma}], \quad (4.3.6)$$

donde  $\vec{B}_{eq}$  es el vector de Bloch del estado de equilibrio, que resulta paralelo al campo efectivo  $\vec{v}$ . Su módulo puede hallarse considerando el cociente de los autovalores de  $\rho_S$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = e^{2\beta\varepsilon} = \frac{1 + B_{eq}}{1 - B_{eq}} \quad (4.3.7)$$

de donde se obtiene:

$$B_{eq} = \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_E}\right). \quad (4.3.8)$$

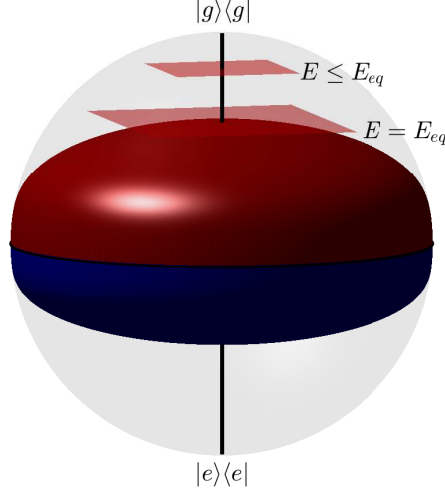
Luego, la temperatura del ambiente queda expresada en términos de  $B_{eq}$  como

$$T_E = \frac{\varepsilon}{k_B \tanh^{-1}(B_{eq})}, \quad (4.3.9)$$

y dado que en el equilibrio se tiene que  $B = B_{\parallel} = B_{eq}$ , observamos que la temperatura del qubit, Ec. (4.3.4), coincide con la temperatura del ambiente, Ec. (4.3.9). En ese caso, las poblaciones naturales  $\lambda_{+/-} = 1/2 \pm B/2$  serán las poblaciones de equilibrio de los estados base y excitado respectivamente, por lo que reobtenemos la relación clásica entre la temperatura y dichas poblaciones:

$$T_E = T = \frac{2\varepsilon}{k_B \ln\left(\frac{P_g}{P_e}\right)}. \quad (4.3.10)$$

La segunda igualdad involucrada en la Ec.(4.3.10) y otras relaciones similares han sido usualmente empleadas fuera del equilibrio, cuando la introducción de una temperatura efectiva resulta útil para caracterizar la evolución del sistema [113, 114].



**Figura 4.2:** Superficies de temperatura constante en la esfera de Bloch, correspondientes a los valores de temperatura adimensionalizada  $k_B T_1/\varepsilon=1.5$  (rojo, hemisferio norte) and  $k_B T_2/\varepsilon=-2$  (azul, hemisferio sur). También se muestran dos planos de energía constante. Uno de ellos es tangente a la superficie  $k_B T_1/\varepsilon=1.5$ , por lo que posee la energía de equilibrio a esa temperatura, sea  $E_{eq}$ . El otro plano representado incluye estados de menor energía, que son incompatibles con la temperatura de la superficie representada.

## 4.4. Calor específico

Todos los estados del qubit ubicados sobre una superficie de temperatura constante igual a la temperatura ambiente son estados fuera del equilibrio con excepción del estado térmico, cuyo vector de Bloch asociado apunta en la dirección del campo efectivo. Por otro lado, según la Ec. (4.2.3), las superficies de energía constante en la esfera de Bloch son planos ortogonales a  $\vec{v}$ , tales que la energía decrece a medida que se incrementa la coordenada paralela  $B_{\parallel}$ . Observando la Fig. 4.2 se aprecia que de todos los estados que poseen una temperatura dada, el de equilibrio es el de menor energía. Para formalizar esta observación, obtendremos una expresión para el calor específico del sistema como función del estado.

Para una dirección fija del campo efectivo  $\vec{v}$ , la condición de trabajo nulo implica considerar procesos en los cuales la autoenergía  $\varepsilon$  es constante, por lo que tiene sentido definir el calor específico del sistema como:

$$C_{\varepsilon} \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\varepsilon}. \quad (4.4.1)$$

Dado que la energía depende solamente de la componente  $B_{\parallel}$ , aplicando la regla de la cadena y el teorema de la función inversa, se obtiene:

$$C_{\varepsilon} = -\varepsilon \left( \frac{\partial T}{\partial B_{\parallel}} \right)^{-1}. \quad (4.4.2)$$

La derivada parcial puede calcularse a partir de la Ec. (4.3.4), y conduce a la siguiente expresión general para el calor específico:

$$C_{\varepsilon} = \frac{k_B B(1 - B^2)[\tanh^{-1}(B)]^2 B_{\parallel}^2}{\tanh^{-1}(B)(B^2 - B_{\parallel}^2)(1 - B^2) + B B_{\parallel}^2}. \quad (4.4.3)$$

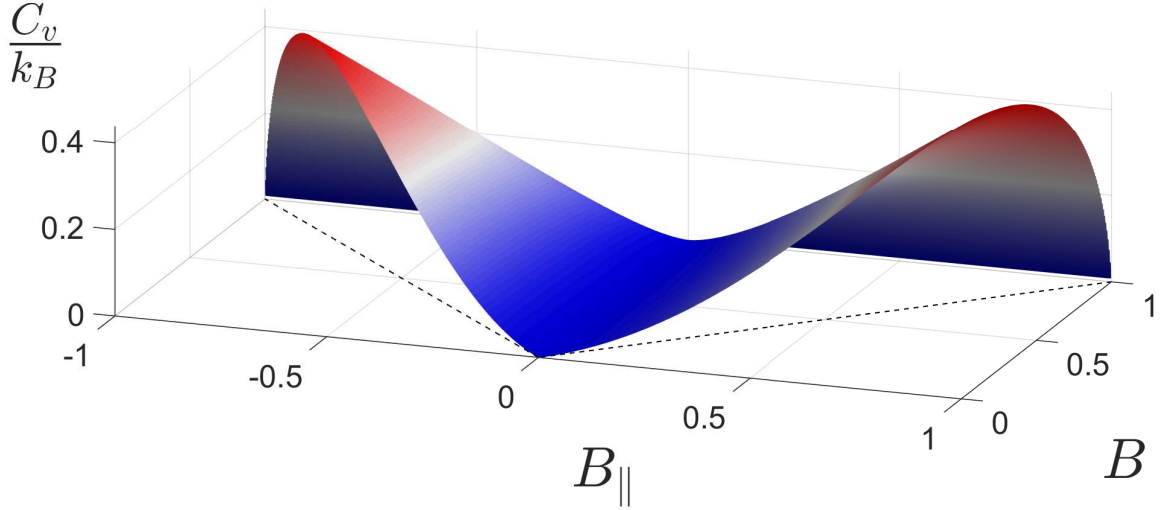
Siempre es interesante verificar el comportamiento de nuevos resultados generales en casos particulares conocidos. Para los estados de equilibrio del sistema a temperatura positiva tenemos que  $B = B_{\parallel}$ ; en ese caso:

$$C_{\varepsilon} = k_B(1 - B^2)[\tanh^{-1}(B)]^2. \quad (4.4.4)$$

Adicionalmente, el módulo del vector de Bloch en el equilibrio está definido por la temperatura del ambiente, que coincide en este caso con la temperatura del qubit y está dado por la Ec. (4.3.8). Reemplazando ese resultado en la Ec. (4.4.4), obtenemos que

$$C_{\varepsilon} = k_B \left[ \frac{\varepsilon/k_B T}{\cosh(\varepsilon/k_B T)} \right]^2, \quad (4.4.5)$$

que es la expresión bien conocida para el calor específico de un sistema clásico de dos niveles en equilibrio térmico [115].



**Figura 4.3:** Calor específico adimensional  $C_{\varepsilon}/k_B$ , como función del estado definido a través del módulo y la componente  $z$  del vector de Bloch.

Es directo verificar que la no negatividad del calor específico es consecuencia de que  $|B_{\parallel}| \leq B \leq 1$  (ver Fig. (4.3)). También notamos que los estados puros y aquellos localizados en el plano  $B_{\parallel} = 0$ , poseen calor específico nulo. Esto implica que para dichos estados, pequeñas variaciones de energía pueden producir grandes cambios de temperatura.

Es particularmente interesante el hecho de que para cualquier proceso que comience en un estado de temperatura cero ( $B = 1$ ) y durante el cual la temperatura aumente monótonamente hasta algún estado de temperatura infinita ( $B_{\parallel} = 0$ ), el calor específico se incrementa desde cero hasta alcanzar un valor máximo, para luego decrecer y tender asintóticamente a cero. Este efecto, conocido como *anomalía de Schottky*, es un resultado bien conocido en la mecánica estadística clásica, y típicamente ocurre en sistemas con un número finito de niveles de energía [116]. El análisis de la Fig. (4.3) muestra que dicho efecto también ocurre fuera del equilibrio. En particular,  $C_{\varepsilon}$  presenta dos máximos globales en las regiones  $B = B_{\parallel}$  y  $B = -B_{\parallel}$ , de valor:

$$C_{\varepsilon}^{max} \simeq 0,4392k_B, \quad (4.4.6)$$

que concuerdan exactamente con el resultado clásico para un sistema de dos niveles en equilibrio térmico [115].

## 4.5. Generación de entropía

### 4.5.1. Entropía generada intrínseca

Consideremos la variación infinitesimal de entropía ante un cambio diferencial del estado:

$$dS_{vN} = -k_B \tanh^{-1}(B) dB. \quad (4.5.1)$$

Empleando la identidad  $dB = \hat{B} \cdot d\vec{B}$  y expresando  $\hat{B}$  en términos de sus proyecciones sobre  $\hat{v}$  y su complemento ortogonal

$$\hat{B} = (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v} + [\hat{B} - (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v}], \quad (4.5.2)$$

obtenemos que

$$dS_{vN} = -k_B \tanh^{-1}(B) (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v} \cdot d\vec{B} - k_B \tanh^{-1}(B) [\hat{B} - (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v}] \cdot d\vec{B}. \quad (4.5.3)$$

A partir de las Ecs. (4.2.5) y (4.3.4) es sencillo verificar que el primer término del lado derecho de la ecuación anterior equivale al cociente entre el calor intercambiado y la temperatura del qubit:

$$-k_B \tanh^{-1}(B) (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v} \cdot d\vec{B} = \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.5.4)$$

por lo que de las Ecs. (4.5.3) y (4.5.4) se deduce que

$$-k_B \tanh^{-1}(B) [\hat{B} - (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v}] \cdot d\vec{B} = dS_{vN} - \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.5.5)$$

Comparando este resultado con la expresión clásica de la segunda ley, Ec. (3.5.3), resulta claro que podemos identificar el primer término en la Ec. (4.5.5) con un diferencial de entropía generada:

$$\delta S_{gen}^{int} \equiv -k_B \tanh^{-1}(B) [\hat{B} - (\hat{v} \cdot \hat{B}) \hat{v}] \cdot d\vec{B}. \quad (4.5.6)$$

Es importante notar que como la temperatura que figura en la Ec. (4.5.5) es la temperatura del qubit y no la del ambiente, la posible irreversibilidad por transferencia de calor no está contemplada en la ecuación anterior. Por lo tanto, la correspondiente producción de entropía debe considerarse exclusivamente como el resultado de eventuales irreversibilidades internas al sistema, por lo que la denominaremos *entropía generada interna o intrínseca*.

Para profundizar sobre este aspecto, conviene recordar que la entropía generada total podía aproximarse por la ecuación (3.7.19), que por comodidad del lector reiteramos aquí

$$S_{gen}^{tot}(t) = k_B [D(\rho_S(0) \parallel \rho_S^{eq}) - D(\rho_S(t) \parallel \rho_S^{eq})], \quad (4.5.7)$$

donde  $D(\rho \parallel \rho')$  representa la entropía relativa de los estados, y  $\rho_S^{eq}$  es el estado de equilibrio del sistema. Asumiendo que dicho estado es un estado de Gibbs a temperatura  $T_E$ , se puede demostrar que

$$\delta S_{gen}^{tot} = \delta S_{gen}^{ht} + \delta S_{gen}^{int} \quad (4.5.8)$$

donde hemos definido la cantidad

$$\delta S_{gen}^{ht} = \delta Q \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_E} \right). \quad (4.5.9)$$

En virtud de las discusiones del capítulo anterior, es claro que  $\delta S_{gen}^{ht}$  puede interpretarse como la entropía producida en la frontera del sistema debido al intercambio de calor con el ambiente

a temperatura  $T_E$ , ya que dicha contribución se anula cuando las temperaturas del sistema y del ambiente coinciden, o cuando el calor intercambiado es nulo. Esto confirma que el segundo término en la Ec. (4.5.5) debe estar asociado exclusivamente a irreversibilidades internas. La existencia de una entropía generada intrínseca incluso en el sistema cuántico más simple (en el contexto de este paradigma) es un hecho remarcable, ya que típicamente la irreversibilidad es entendida como una consecuencia de la descripción estadística de sistemas con un gran número de componentes.

## 4.5.2. Entropía generada y correlaciones en un sistema de dos qubits

Nótese que la Eq. (4.5.8) no incluye la producción de entropía interna del reservorio. Es una aproximación válida en el límite en el cual la reserva es muy grande, por lo que es razonable asumir que permanece en el estado térmico inicial a temperatura  $T_E$  durante todo el proceso (esto es consistente con la hipótesis clásica usual de que las reservas térmicas son internamente reversibles). Sin embargo, si el ambiente posee una dimensión comparable con la del sistema de interés, es razonable esperar una contribución adicional de entropía generada en ese sistema. Esto puede ser ilustrado considerando el caso límite: un sistema compuesto por dos qubits.

Partamos de la siguiente propiedad de la entropía de von Neumann de un sistema bipartito  $AB$ :

$$S_{\text{vN}}^A + S_{\text{vN}}^B - S_{\text{vN}}^{AB} = I(A : B) \geq 0, \quad (4.5.10)$$

donde  $I(A : B)$  es la denominada *información mutua cuántica*, que puede expresarse en términos de la entropía relativa como

$$I(A : B) = D(\rho_{AB} \parallel \rho_A \otimes \rho_B), \quad (4.5.11)$$

y representa una medida de las correlaciones totales existentes (incluyendo las clásicas) entre  $A$  y  $B$  [68]. Cada sistema satisface la relación:

$$dS_{\text{vN}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}}^{\text{int}}, \quad (4.5.12)$$

de modo que integrando en el tiempo y reemplazando en la Ec. (4.5.10), obtenemos:

$$\int_0^t \frac{\delta Q_A}{T_A} + S_{\text{gen}(A)}^{\text{int}}(t) + \int_0^t \frac{\delta Q_B}{T_B} + S_{\text{gen}(B)}^{\text{int}}(t) = I(A : B)(t) - [S_{\text{vN}}^A(0) + S_{\text{vN}}^B(0) - S_{\text{vN}}^{AB}(t)]. \quad (4.5.13)$$

Pero como la entropía es preservada por la evolución unitaria del sistema global, tenemos que  $S_{\text{vN}}^{AB}(t) = S_{\text{vN}}^{AB}(0)$ . Por lo tanto, podemos identificar el término entre paréntesis del lado derecho de la Ec. (4.5.13) como la información mutua inicial:  $I(A : B)(0) = S_A(0) + S_B(0) - S_{AB}(0)$ . Luego, usando que  $\delta Q_A = -\delta Q_B = \delta Q$ , concluimos que

$$S_{\text{gen}(A)}^{\text{int}}(t) + \int_0^t \delta Q \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) + S_{\text{gen}(B)}^{\text{int}}(t) = I(A : B)(t) - I(A : B)(0). \quad (4.5.14)$$

Nuevamente podemos interpretar el segundo término del lado izquierdo como la entropía generada debido al intercambio irreversible de calor,  $S_{\text{gen}}^{\text{ht}}$ . Concluimos entonces que la entropía generada total puede obtenerse sumando las contribuciones producidas en cada sistema más la generada en la frontera, y que coincide con la variación de información mutua:

$$S_{\text{gen}}^{\text{tot}} = S_{\text{gen}(A)}^{\text{int}} + S_{\text{gen}(B)}^{\text{int}} + S_{\text{gen}}^{\text{ht}} = \Delta I(A : B). \quad (4.5.15)$$

La Ec.(4.5.15) establece, en el caso de un sistema de dos qubits, la equivalencia entre la producción de entropía y la creación de correlaciones entre ambos sistemas. Obsérvese la similitud entre este resultado y la Ec. (3.7.18), obtenida en la Ref. [99].

En particular, si inicialmente los sistemas se encontraban descorrelacionados se tiene que  $I(A : B)(0) = 0$ , por lo que la no negatividad de la información mutua implica que:

$$S_{gen}^{tot} = S_{gen(A)}^{int} + S_{gen(B)}^{int} + S_{gen}^{ht} \geq 0 \quad (4.5.16)$$

lo cual asegura la no negatividad de la entropía generada total. La observación de que las correlaciones previas (anteriores a la interacción térmica) deben ser despreciables para asegurar el cumplimiento de la segunda ley en su forma estándar puede ser rastreado hasta los propios trabajos de Boltzmann [117].

Sin embargo, en presencia de correlaciones iniciales la información mutua puede decrecer, y en ese caso es esperable que ocurran violaciones de los enunciados clásicos de la segunda ley. En particular, la existencia de un flujo anómalo de calor (contrario al gradiente de temperatura) ha sido predicha [118, 119], y recientemente demostrada experimentalmente en un sistema de dos qubits, preparado en un estado inicialmente correlacionado tal que los estados locales son estados de Gibbs [120]. Dicho flujo anómalo no implica necesariamente una inversión de la flecha del tiempo, dado que el sistema puede ser pensado como un refrigerador que funciona consumiendo el trabajo potencial almacenado en las correlaciones iniciales [92]. De hecho, ha sido demostrado que correlaciones internas a los sistemas (asociadas a la coherencia) son insumo suficiente para revertir el flujo de calor, incluso en ausencia de correlaciones entre ambos sistemas [121].

La relación entre la producción de entropía, las correlaciones y la extracción de trabajo útil es un activo campo de investigación, con enormes implicancias en nuestro entendimiento acerca del mundo físico [122, 123, 124, 125].

### 4.5.3. Entropía generada intrínseca como pérdida de coherencia

Con el objetivo de interpretar físicamente la producción intrínseca de entropía, es conveniente expresar la Ec. (4.5.6) en coordenadas esféricas. Eligiendo el eje  $z$  en la dirección de  $\hat{v}$  (considerado fijo) y escribiendo  $d\vec{B} = dB\hat{B} + Bd\theta\hat{e}_\theta + B\sin\theta d\varphi\hat{e}_\varphi$ , obtenemos:

$$\delta S_{gen}^{int} = -k_B \tanh^{-1}(B) \sin\theta [dB \sin\theta + B \cos\theta d\theta]. \quad (4.5.17)$$

Debe notarse que  $dB \sin\theta + B \cos\theta d\theta = d(B \sin\theta)$ , y que a su vez  $B \sin\theta$  es la distancia euclídea desde el estado al eje  $z$ , magnitud que coincide con la coherencia del estado medida en norma  $l_1$  [77]:

$$C_{l_1} \equiv \sum_{i \neq j} |\rho_{ij}| = B \sin\theta. \quad (4.5.18)$$

Por lo tanto, finalmente podemos escribir:

$$\delta S_{gen}^{int} = -k_B \tanh^{-1}(B) \sin\theta dC_{l_1} \quad (4.5.19)$$

En primer lugar, obsérvese que si el sistema evoluciona transitando estados incoherentes en la base de energías ( $\vec{B} \parallel \vec{v}$ ) se tiene que  $\sin\theta = 0$ , por lo que no hay generación intrínseca de entropía (sí puede existir generación en la frontera, en caso de que tenga lugar una transferencia de calor irreversible). Un segundo caso de interés es la situación en que el sistema se encuentra



aislado del ambiente. Dado que en evoluciones unitarias el vector de Bloch rota alrededor de  $\hat{v}$  manteniendo su ángulo polar fijo, la coherencia del sistema permanecerá constante, por lo que tampoco existirá generación de entropía.

El análisis de los casos anteriores sugiere que la reversibilidad interna (es decir, la inexistencia de generación intrínseca de entropía) es equivalente a la preservación de la coherencia del sistema. Por otro lado, en virtud de la Ec. (4.5.19) es claro que siempre que exista pérdida de coherencia ( $dC_{l_1} < 0$ ), habrá generación intrínseca de entropía ( $\delta S_{gen}^{int} > 0$ ). En particular, este será el caso en las transiciones hacia estados de equilibrio térmico (termalización), que son procesos típicamente irreversibles. El peso relativo de las dos contribuciones (intrínseca y de frontera) a la entropía generada total será estudiado en el próximo ejemplo.

## 4.6. Ejemplos

### 4.6.1. Átomo de dos niveles en un reservorio térmico: modelo de the Jaynes-Cummings

La interacción de un átomo de dos niveles con un modo del campo electromagnético está descrita por el célebre Hamiltoniano de Jaynes-Cummings [126]:

$$H = \frac{\hbar}{2}\omega_0\sigma_z + \hbar [\omega b^\dagger b + \lambda\sigma_+ b + \lambda^*\sigma_- b^\dagger] \quad (4.6.1)$$

donde  $b$  y  $b^\dagger$  son los operadores de creación y aniquilación de fotones,  $\omega$  es la frecuencia del modo,  $\lambda$  es la constante de acoplamiento, y  $w_0$  es la frecuencia de la transición atómica.

Para estados del campo en equilibrio térmico a temperatura  $T_E$ , se puede obtener explícitamente la matriz densidad reducida del átomo en el límite de acoplamiento débil y baja temperatura [127]. A partir de ese resultado, es posible demostrar que independientemente del estado inicial, el átomo alcanza un estado de equilibrio con el campo a la temperatura

$$T_{eq} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B \tanh^{-1}(1 - 2 \exp(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_E}))}. \quad (4.6.2)$$

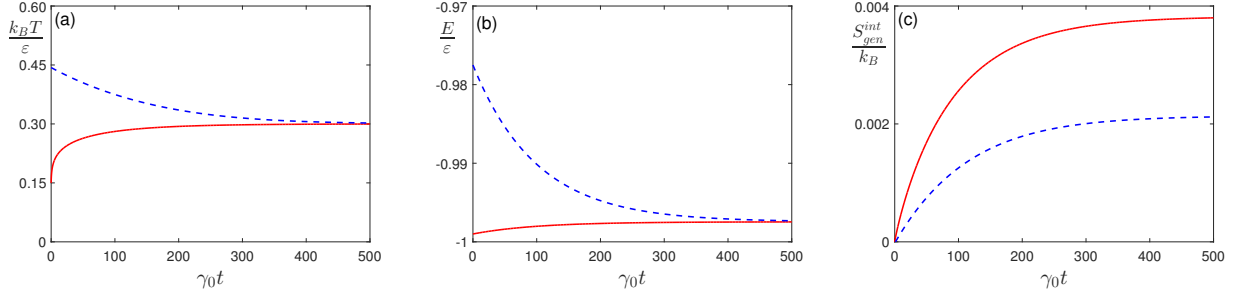
En la Fig. 4.4 mostramos la temperatura del átomo, su energía interna y la generación intrínseca de entropía para dos condiciones iniciales. Notamos que en ambos casos la evolución de su temperatura es consistente con la evolución de su energía interna, que se incrementa o disminuye exclusivamente por la entrada o salida del calor. Observamos también que la entropía generada intrínseca es una función monótona creciente. Dado que la temperatura del campo varía durante la evolución, no es posible obtener la entropía total generada durante el proceso.

Se pueden extraer conclusiones más interesantes analizando el sistema bajo la aproximación Markoviana, válida en el límite de altas temperaturas. En la referencia [100] se muestra que la ecuación maestra que gobierna el sistema en ese régimen es

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \gamma_0(\mathcal{N} + 1) \left( \sigma_- \rho \sigma_+ - \frac{1}{2} \sigma_+ \sigma_- \rho - \frac{1}{2} \rho \sigma_+ \sigma_- \right) + \gamma_0 \mathcal{N} \left( \sigma_+ \rho \sigma_- - \frac{1}{2} \sigma_- \sigma_+ \rho - \frac{1}{2} \rho \sigma_- \sigma_+ \right), \quad (4.6.3)$$

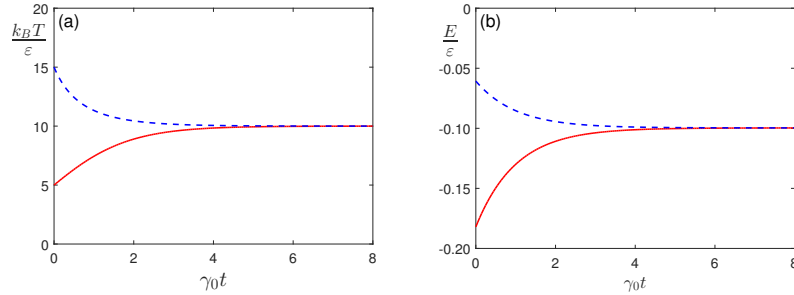
donde  $\gamma_0$  es la tasa espontánea de emisión, y  $\mathcal{N}$  es la distribución de Planck a la frecuencia  $\omega_0$ :

$$\mathcal{N} = \frac{1}{e^{\beta_E \hbar \omega_0} - 1} \quad (4.6.4)$$



**Figura 4.4:** Temperatura, energía interna y entropía generada interna para un átomo de dos niveles interactuando con un campo térmico. (a) Temperatura adimensional  $\frac{k_B T}{\varepsilon}$ , en función de  $\gamma_0 t$ . (b) Energía interna adimensional  $\frac{E}{\varepsilon}$ . (c) Entropía generada interna, en unidades de  $k_B$ . Las temperaturas de los estados iniciales considerados son  $0.5T_{eq}$  (línea roja continua) and  $1.5T_{eq}$  (línea azul a trazos). La temperatura inicial del ambiente es  $k_B T_e / \varepsilon = 0,15$ .

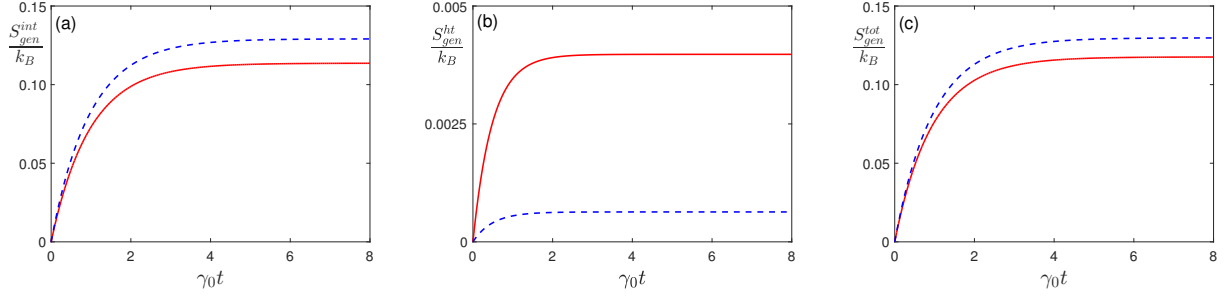
Esta ecuación puede ser resuelta explícitamente con ayuda del álgebra de Pauli, y las expresiones para las componentes del vector de Bloch en función del tiempo pueden encontrarse en la referencia [100]. En la Fig. 4.5 se muestran la temperatura y la energía interna del átomo,



**Figura 4.5:** Evolución de la temperatura y de la energía interna del átomo bajo la aproximación Markoviana. (a) Temperatura adimensional  $\frac{k_B T}{\varepsilon}$ , y (b) Energía interna adimensional  $\frac{E}{\varepsilon}$ , como función de  $\gamma_0 t$ . La temperatura adimensional del ambiente es 10, y los estados iniciales considerados fueron elegidos de forma tal que las temperaturas adimensionales del átomo son 5 (línea roja continua) y 15 (línea azul a trazos).

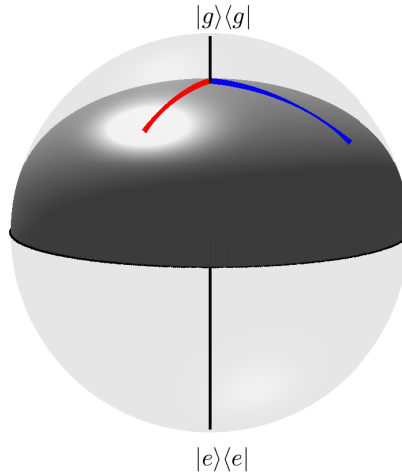
para dos estados iniciales diferentes. Nuevamente observamos que si la temperatura inicial es mayor que la del ambiente, existe un flujo de calor hacia el ambiente y la energía interna y la temperatura decrecen en el tiempo. Recíprocamente, si la temperatura inicial del átomo es menor que  $T_E$ , la energía interna se incrementa, por lo que el sistema recibe calor del ambiente, en paralelo al correspondiente aumento de temperatura. Tal como se esperaba, al alcanzarse el estado asintótico, en ambos casos la temperatura del átomo coincide con la del ambiente. Estas observaciones sugieren que la expresión de la Ec.(4.3.4) puede representar un indicador de cuán “caliente” se encuentra el átomo en relación al campo, al menos en el caso de estados iniciales descorrelacionados.

Dado que bajo esta aproximación la presencia del átomo no modifica la temperatura del ambiente durante el proceso, podemos clasificar la entropía generada total (Fig. 4.6(c)) en sus contribuciones intrínseca (Fig. 4.6(a)), y de frontera (Fig. 4.6(b)), apreciándose el carácter monótono de las tres cantidades. Notamos también que la contribución debido al flujo de calor tiene mucho menos peso que la contribución intrínseca asociada a la pérdida de coherencia interna. En particular, si el sistema parte de un estado fuera del equilibrio que posee una temperatura igual a la del ambiente, para todos los estados iniciales estudiados que satisfacen esa condición se observó que la evolución es esencialmente isotérmica (ver Fig. 4.7). En con-



**Figura 4.6:** (a) Entropía generada intrínseca. (b) Entropía generada debido al flujo de calor irreversible. (c) Entropía generada total, en unidades de  $k_B$ . Los estados iniciales considerados y las características de las líneas son las mismas que las de la Fig. 4.5

secuencia, la transferencia de calor resulta reversible y la entropía generada en la frontera es despreciable. El crecimiento de la entropía (y de las correlaciones entre el átomo y el baño) puede entenderse entonces de una forma puramente geométrica, ya que es consecuencia de la tendencia que presenta el vector de Bloch a alinearse con el campo, reduciendo la distancia Euclídea entre el punto que representa el estado y el diámetro paralelo a  $\hat{v}$ .



**Figura 4.7:** Para estados iniciales del átomo con la misma temperatura del ambiente, las trayectorias permanecen muy próximas a la superficie de temperatura constante, mostrada en color gris (la figura corresponde al caso  $k_B T_E/\varepsilon = k_B T/\varepsilon = 1$ ). En el régimen asintótico el átomo alcanza en todos los casos el estado de Gibbs a esa temperatura, ubicado sobre el eje  $z$  de la figura.

## 4.6.2. Entropía generada en la caminata cuántica

### El modelo

La caminata cuántica en tiempo discreto sobre una línea [128] es una versión cuántica de la célebre *caminata aleatoria*, proceso clásico en el cual el caminante realiza pasos en un sentido u otro en función del resultado de algún proceso aleatorio, como puede ser el lanzamiento de una moneda.

La formulación del problema bajo las reglas de juego de la mecánica cuántica requiere realizar varias modificaciones. En primer lugar, el estado del sistema debe ser descrito mediante un vector perteneciente a cierto espacio de Hilbert. Dado que el sistema es bipartito, dicho espacio total será el producto tensorial de los espacios correspondientes a cada una de las partes (moneda y caminante):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_E \otimes \mathcal{H}_S$$

donde  $\mathcal{H}_E$  es el espacio de posiciones, generado por una base  $\{|n\rangle\}$  cuyos vectores están asociados a las posiciones enteras en la línea, y  $\mathcal{H}_S$  será el espacio de quiralidad, descrito mediante la base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ , asociada a los dos estados posibles de la moneda.

La segunda prescripción que imponen los axiomas de la MC es que la evolución del sistema global debe ser unitaria. Esto puede conseguirse definiendo la dinámica a través de las sucesivas aplicaciones del operador:

$$U = \mathcal{T}(\mathbb{I}_E \otimes U_\theta), \quad (4.6.5)$$

donde  $U_\theta$  es un operador unitario en dimensión 2 que describe el proceso que corresponde al de lanzar la moneda, y que se encuentra parametrizado en términos del *sesgo*  $\theta$ ,

$$U_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.6.6)$$

$\mathcal{T}$  es el operador de traslación condicional, o *shift operator*

$$\mathcal{T} = \sum_n (|n+1\rangle\langle n| \otimes (|+\rangle\langle +|) + (|n-1\rangle\langle n| \otimes (|-\rangle\langle -|)), \quad (4.6.7)$$

e  $\mathbb{I}_E$  es el operador identidad en  $\mathcal{H}_E$ .

Cualquier estado puro puede expresarse en la forma

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n |n\rangle \otimes [a_n(0)|+\rangle + b_n(0)|-\rangle], \quad (4.6.8)$$

donde  $a_n(0)$  y  $b_n(0)$  son amplitudes que satisfacen la condición de normalización  $\sum_n |a_n(0)|^2 + |b_n(0)|^2 = 1$ . Luego de  $t$  aplicaciones del operador  $U$ , el estado será

$$|\psi(t)\rangle = U^t |\psi(0)\rangle = \sum_n |n\rangle \otimes [a_n(t)|+\rangle + b_n(t)|-\rangle]. \quad (4.6.9)$$

Dado que en general la evolución produce entrelazamiento entre los subsistemas, la moneda se encontrará en un estado mezclado descrito por la densidad reducida

$$\rho_S(t) = \text{tr}_E |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (4.6.10)$$

cuya expresión matricial en la base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  es

$$\rho_S(t) = \begin{pmatrix} \sum_n |a_n(t)|^2 & \sum_n a_n(t)b_n^*(t) \\ \sum_n a_n^*(t)b_n(t) & \sum_n |b_n(t)|^2 \end{pmatrix}. \quad (4.6.11)$$

Es un hecho conocido que para una línea infinita, en el límite  $t \gg 1$ , la expresión (4.6.11) alcanza un estado estacionario, que en general es dependiente del estado inicial [129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136]. Nuestro análisis se centrará en el estudio termodinámico de la evolución de la moneda hacia dicho estado de equilibrio, considerándola como un sistema de dos niveles embebido en un ambiente de dimensión mucho mayor, compuesto por los infinitos grados de libertad del espacio de posiciones, y que alcanza el equilibrio debido a esa interacción.

Para recalcar la interpretación de los grados de libertad de posición como un baño térmico, consideraremos situaciones iniciales en las cuales muchos estados de posición se encuentran inicialmente ocupados. En particular, consideraremos estados iniciales del tipo

$$a_n(0) = \frac{e^{-\frac{n^2}{4\sigma^2}}}{\sqrt[4]{2\pi\sigma^2}} \cos(\gamma/2), \quad b_n(0) = \frac{e^{-\frac{n^2}{4\sigma^2}}}{\sqrt[4]{2\pi\sigma^2}} \sin(\gamma/2)e^{i\varphi}, \quad (4.6.12)$$

correspondientes a un caminante Gaussiano, distribuido alrededor del origen con un ancho  $\sigma$  y quiralidad arbitraria, determinada por los ángulos  $\gamma$  y  $\varphi$ . Transformando el problema al espacio de Fourier, nuestro cálculo, en el límite  $\sigma \gg 1$ , conduce a la siguiente expresión para la matriz densidad reducida de la moneda en el régimen asintótico [101, 137]:

$$\rho_S^\infty = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \alpha \cos \theta & \cos \alpha \sin \theta \\ \cos \alpha \sin \theta & 1 - \cos \alpha \cos \theta \end{pmatrix} = \frac{1}{2} [\mathbb{I} + \cos \alpha (\vec{v} \cdot \vec{\sigma})], \quad (4.6.13)$$

donde

$$\cos \alpha = \cos \theta \cos \gamma + \sin \theta \sin \gamma \cos \varphi \quad (4.6.14)$$

es el coseno del ángulo entre el vector de Bloch inicial

$$\vec{B} = (\sin \gamma \cos \varphi, \sin \gamma \sin \varphi, \cos \gamma), \quad (4.6.15)$$

y el vector

$$\vec{v} = (\sin \theta, 0, \cos \theta). \quad (4.6.16)$$

## La moneda como sistema abierto

Para completar la descripción de la moneda como un sistema abierto debemos determinar cuál es el operador que desempeña el papel de Hamiltoniano local para el qubit (cuyo valor esperado será la energía interna), y cuál es la temperatura percibida por el qubit debido a la presencia del ambiente. La determinación de la parte disipativa de la evolución no será necesaria para nuestro análisis, por lo que no nos detendremos en ese punto.

Estos objetivos pueden ser alcanzados analizando la estructura general de los estados térmicos de un qubit. Ya vimos que a menos de un múltiplo de la identidad, todo Hamiltoniano en dimensión 2 puede ser expresado como

$$H = -\varepsilon \hat{u} \cdot \vec{\sigma} \quad (4.6.17)$$

donde  $\varepsilon > 0$  es una constante con dimensiones de energía, y  $\hat{u}$  es un vector unitario que apunta en la dirección del campo efectivo. Dado que  $H^2 = \varepsilon^2 \mathbb{I}$ , un simple argumento inductivo permite mostrar que  $\forall n \in \mathbb{N}$ :

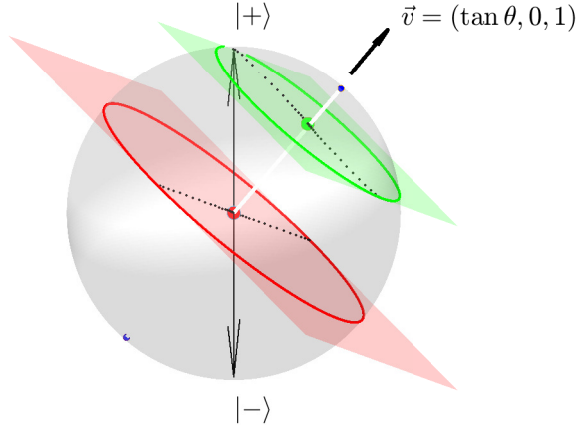
$$H^{2n} = \varepsilon^{2n} \mathbb{I}, \quad H^{2n+1} = \varepsilon^{2n} H.$$

Luego, para todo  $\beta \in \mathbb{R}$  se tiene que:

$$e^{-\beta H} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta \varepsilon)^{2n}}{2n!} \right) \mathbb{I} - \frac{H}{\varepsilon} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta \varepsilon)^{2n+1}}{2n+1!} \right) = \cosh(\beta \varepsilon) \mathbb{I} - \frac{\sinh(\beta \varepsilon)}{\varepsilon} H \quad (4.6.18)$$

Observando que  $\text{tr}(e^{-\beta H}) = 2 \cosh(\beta \varepsilon)$  y empleando la Ec. (4.6.17), podemos expresar los estados térmicos en la forma

$$\frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{1}{2} [\mathbb{I} + \tanh(\beta \varepsilon) (\hat{u} \cdot \vec{\sigma})] \quad (4.6.19)$$



**Figura 4.8:** Evolución del vector de Bloch que describe el estado de la moneda. Todos los estados iniciales ubicados en el mismo plano ortogonal al campo efectivo convergen, en el largo plazo, al estado térmico ubicado en la intersección de dicho plano con el diámetro definido por el campo efectivo. Los estados iniciales considerados son Gaussianos con  $\sigma = 10$  y quiralidad inicial  $|+\rangle$  (verde) and  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$  (rojo), respectivamente.

Finalmente, comparando las Ecs. (4.6.13) y (4.6.19), concluimos que el estado de equilibrio adopta la forma de un estado de Gibbs

$$\rho_S^\infty = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \quad (4.6.20)$$

donde el Hamiltoniano está dado por la expresión

$$H = -\varepsilon \vec{v} \cdot \vec{\sigma}, \quad (4.6.21)$$

con  $\vec{v}$  dado por la Ec. (4.6.16), y la temperatura satisface la ecuación

$$\tanh \beta \varepsilon = \cos \alpha \quad (4.6.22)$$

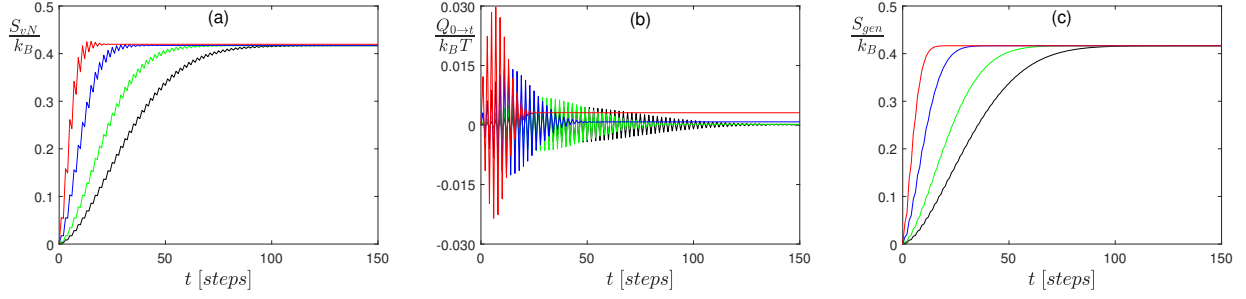
de donde se obtiene

$$T = \frac{\varepsilon}{k_B \tanh^{-1}(\cos \alpha)} \quad (4.6.23)$$

En virtud de la Ec. (4.3.9), el vector de Bloch tendrá módulo  $B_{eq} = \cos \alpha$  y será paralelo al vector  $\vec{v}$ , que desempeña el papel de un campo efectivo.

Los resultados anteriores pueden entenderse desde una perspectiva alternativa analizando la evolución del estado en la esfera de Bloch, Fig. (4.8), correspondiente a una caminata de Hadamard ( $\theta = \pi/4$ ). Es directo notar que el vector de Bloch al tiempo  $t + 1$  es muy próximo al que se hubiera obtenido rotando el vector correspondiente al instante  $t$  un ángulo  $\eta = \pi$  con respecto a la dirección  $\hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, 1)$ , por lo que la parte unitaria de la evolución de la moneda coincide con esa rotación. En la esfera de Bloch, los operadores de rotación poseen la forma [68]:

$$R_{\eta, \hat{e}} = e^{i\gamma} e^{-i\frac{\eta}{2} \hat{e} \cdot \vec{\sigma}}, \quad (4.6.24)$$



**Figura 4.9:** (a) Entropía de von Neumann entropy, (b) Flujo de entropía debido al intercambio de calor, (c) Entropía generada, todas en unidades de  $k_B$ . Las figuras corresponden a un caminante Gaussiano centrado en el origen con  $\sigma = 30$  (negro), 20 (verde), 10 (azul), y 5 (rojo). La quiralidad inicial es  $|+\rangle$ .

por lo que eligiendo  $\hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, 1)$ ,  $\eta = -\pi$  y  $\gamma = 0$  (recordemos que  $\gamma$  es arbitrario), se obtiene:

$$U' = R_{\pi, \frac{1}{\sqrt{2}}(1,0,1)} = e^{i\frac{\pi}{2}H'}, \quad (4.6.25)$$

donde el generador de la rotación es el operador de Hadamard

$$H' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.6.26)$$

que claramente es proporcional a nuestro Hamiltoniano  $H$  en el caso  $\theta = \pi/4$ .

## Análisis de segunda ley

En primer lugar, observamos que como el campo efectivo  $\vec{v}$  es constante, la definición (4.2.6) implica que no hay trabajo involucrado en el proceso. A su vez, el análisis de la Fig. (4.8) sugiere que la proyección de  $\vec{B}$  sobre  $\hat{v}$  es constante, hecho que en virtud de la relación  $E = -\vec{B} \cdot \vec{v}$ , debería interpretarse como la conservación de la energía interna. Sin embargo, al poner la lupa sobre la Fig. 4.8 observamos que en realidad los puntos que representan el estado, si bien son muy próximos a dicho plano, en general no pertenecen a él. Eso significa que en cada paso existirá una pequeña variación de energía que, en ausencia de trabajo, sólo puede interpretarse como un flujo de calor entre los grados de libertad de quiralidad y de posición. A continuación veremos que ese pequeño intercambio energético juega un papel fundamental en el balance de entropía.

En la Fig. 4.9(a) presentamos la evolución de la entropía de von Neumann en función del número de pasos, para un caminante Gaussiano centrado en el origen y varios valores de  $\sigma$ , con la moneda inicialmente en el estado  $|+\rangle$ . Notamos que a pesar de la tendencia creciente, la entropía presenta oscilaciones en su evolución hacia el valor de equilibrio. Luego de considerar el término de flujo mostrado en la Fig. 4.9(b):

$$\Delta S_{flujo} = \int_0^t \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{0 \rightarrow t}}{T} \quad (4.6.27)$$

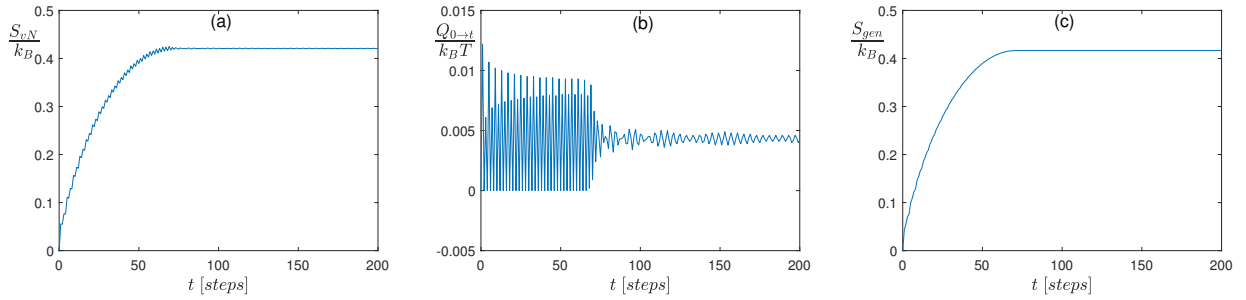
donde  $\delta Q$  es la variación de energía entre estado consecutivos, y  $T$  es la temperatura del ambiente dada por la Ec. (4.6.23), notamos que la entropía generada

$$S_{gen}(t) = S_{vN}(t) - \frac{Q_{0 \rightarrow t}}{T}, \quad (4.6.28)$$

mostrada en la Fig. 4.9(c) crece monótonamente, en concordancia con la segunda ley.

Nótese si bien la entropía generada total no depende de  $\sigma$  (siempre que  $\sigma \gg 1$ ), la evolución hacia el equilibrio es más rápida para valores menores de dicho parámetro. Esto puede entenderse observando la distribución de probabilidad en el espacio de posiciones. En la referencia [138] se demuestra que a medida que el sistema evoluciona, la distribución Gaussiana original se separa en dos picos también Gaussianos que se mueven en direcciones opuestas. Hemos verificado que cuando la intersección entre ambos picos se vuelve despreciable, la moneda alcanza su estado asintótico. Como el tiempo de separación de los picos es proporcional al ancho de la distribución original, cuanto menor sea ese ancho, antes la moneda alcanzará su estado de equilibrio.

Los resultados numéricos muestran un comportamiento análogo para otros estados no locales con alta ocupación inicial por parte del caminante. A modo de ejemplo, en la Fig. 4.10 se muestran los resultados para el caso en que el estado inicial del caminante es una distribución uniforme de 101 kets centrada en el origen. El estado asintótico coincide en buena medida con el obtenido bajo la distribución Gaussiana, lo que sustenta el empleo del mismo Hamiltoniano y la misma temperatura que en ese caso. Nuevamente notamos que el flujo de entropía corrige las oscilaciones, dando lugar a una generación monótona de entropía durante la evolución.



**Figura 4.10:** (a) Entropía, (b) flujo de entropía y (c) entropía generada, todas en unidades de  $k_B$ . Inicialmente el caminante se encuentra en una superposición uniforme de 101 autoestados de posición centrados en el origen. La quiralidad inicial es  $|+\rangle$ .

El valor asintótico de la entropía generada puede calcularse mediante la Ec. (4.5.7), que para el proceso total se reduce a:

$$S_{gen}^{\infty} = k_B D(\rho_S(0) \parallel \rho_S^{eq}). \quad (4.6.29)$$

Empleando la definición de entropía relativa y el estado de equilibrio (4.6.13), se obtiene

$$S_{gen}^{\infty} = k_B \ln \left[ \frac{2 [\tan(\alpha/2)]^{\cos \alpha}}{\sin \alpha} \right]. \quad (4.6.30)$$

Para una caminata de Hadamard ( $\theta = \pi/4$ ) partiendo del estado  $|+\rangle$  ( $\gamma = 0$ ) y distribución Gaussiana en el espacio de posiciones, a partir de la Ec. (4.6.14) se obtiene que  $\alpha = \pi/4$ . Sustituyendo ese valor en la Ec. (4.6.30), finalmente la entropía generada vale:

$$\frac{S_{gen}^{\infty}}{k_B} = \ln \left[ 2\sqrt{2} \left( \sqrt{2} - 1 \right)^{\frac{1}{\sqrt{2}}} \right] \simeq 0,4165, \quad (4.6.31)$$

que claramente coincide con el valor asintótico de las Figs. 4.9(c) y 4.10(c).



# Capítulo 5

## Un paradigma alternativo

El paradigma estándar basado en las definiciones de calor y trabajo (3.7.5) y (3.7.6) adolece de ciertos problemas, por ejemplo:

- la imposibilidad de distinguir el calor del trabajo en algunos escenarios,
- la ausencia de trabajo realizado sobre las componentes de un sistema bipartito si los Hamiltonianos locales permanecen constantes, incluso si se realiza trabajo sobre el sistema total a través de un término de interacción dependiente del tiempo.

En este capítulo exploraremos un marco teórico alternativo propuesto recientemente que afirma resolver estas inconsistencias [56, 57]. Para ello, reformularemos la termodinámica del qubit a partir del nuevo formalismo a efectos de realizar comparaciones que permitan establecer sus ventajas y desventajas respecto al paradigma estándar.

Excepto por lo expuesto en la Sección 1, todo el material presentado es original y ha sido publicado en la Ref. [139].

### 5.1. Partición de la energía intercambiada en calor y trabajo: un criterio basado en la entropía

Antes de introducir la nueva propuesta, es interesante comentar otra debilidad que poseen las nociones estándar de calor y trabajo. Recordemos que sus definiciones, Ecs. (3.7.5) y (3.7.6), pueden escribirse como:

$$\delta Q = \sum_j d\rho_{jj} E_j, \quad (5.1.1)$$

y

$$\delta W = \sum_j \rho_{jj} dE_j \quad (5.1.2)$$

donde  $\{E_j\}$  son las energías del sistema, y  $\{\rho_{jj}\} = p_j$  sus correspondientes probabilidades. Estas expresiones son idénticas a aquellas que corresponden a las nociones clásicas de calor y trabajo para sistemas con espectro discreto, Ecs. (3.6.11) y (3.6.9). Esta coincidencia, que originalmente justificó la adopción de dichas definiciones también en el régimen cuántico, puede, sin embargo, ser vista como una debilidad. Una de las diferencias fundamentales entre la mecánica estadística cuántica y la clásica es el hecho de que los sistemas cuánticos pueden presentar coherencia entre

los distintos estados. Operacionalmente, esto se manifiesta en el hecho de que su estadística ya no está descrita por una distribución de probabilidad, sino a través de una matriz densidad (desde el punto de vista opuesto, puede pensarse que los estados de sistemas clásicos tienen asociadas matrices densidad diagonales). La evidencia sugiere que es esperable que la presencia de coherencia juegue un rol importante a nivel energético [76, 140]. Sin embargo, este aspecto no está contemplado por las ecuaciones (5.1.1) y (5.1.2), ya que éstas proporcionan resultados para el calor y el trabajo que sólo dependen de los elementos diagonales del operador densidad en la base de energías.

Para analizar el problema desde otra perspectiva, comenzamos escribiendo la descomposición espectral de  $\rho$ :

$$\rho = \sum_j \lambda_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad (5.1.3)$$

donde  $\{|\psi_j\rangle\}$  son sus autovectores, y  $\{\lambda_j\}$  sus correspondientes autovalores. Esta relación, junto con la Ec. (3.7.1), permiten escribir la energía interna como

$$E = \sum_j \lambda_j \langle\psi_j|H|\psi_j\rangle, \quad (5.1.4)$$

de modo que su variación infinitesimal es

$$dE = \sum_j d\lambda_j \langle\psi_j|H|\psi_j\rangle + \sum_j \lambda_j d\langle\psi_j|H|\psi_j\rangle. \quad (5.1.5)$$

Asumiendo nuevamente que la entropía de von Neumann es una extensión válida de la entropía termodinámica en el régimen cuántico, y recordando que dicha propiedad depende del estado exclusivamente a través de los autovalores del operador densidad:

$$S_{vN} = -k_B \sum_{j=1}^N \lambda_j \ln \lambda_j, \quad (5.1.6)$$

resulta claro que de las dos contribuciones al cambio de energía interna presentes en la Ec. (5.1.5), sólo el primer término está asociado a la variación de entropía del sistema. En este punto conviene recordar que en el caso clásico, el calor corresponde al flujo de energía que produce un cambio de entropía, mientras que el trabajo está asociado al movimiento colectivo ordenado de los grados de libertad microscópicos, por lo que, a priori, no involucra cambios de entropía. Estas observaciones sugieren considerar las siguientes definiciones alternativas de calor y trabajo:

$$\delta Q \equiv \sum_j d\lambda_j \langle\psi_j|H|\psi_j\rangle, \quad (5.1.7)$$

$$\delta W \equiv \sum_j \lambda_j d\langle\psi_j|H|\psi_j\rangle. \quad (5.1.8)$$

Nótese que según esta propuesta, el trabajo ya no está vinculado sólo a los cambios en el Hamiltoniano, sino también a la variación de los autovectores del operador densidad. Esto resuelve de forma natural una de los aspectos contraintuitivos que presenta el paradigma estándar y que fue mencionado al comienzo de este capítulo: sistemas cuyo Hamiltoniano local es constante pueden, sin embargo, realizar trabajo.

Para estados de equilibrio térmico, o en general para cualquier estado incoherente en la base de energías, el Hamiltoniano y el operador densidad conmutan. Esto implica que pueden ser diagonalizados en la misma base, y por lo tanto

$$\lambda_j = \rho_{jj}, \quad \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle = E_j,$$

mostrando que ambas propuestas son equivalentes en ese límite.

En la siguiente sección retomaremos el análisis de los sistemas de dos niveles desde esta perspectiva, enfocándonos en la comparación de los resultados obtenidos bajo ambos paradigmas a efectos de establecer las ventajas y desventajas de este nuevo marco teórico.

## 5.2. Termodinámica del qubit revisitada

### 5.2.1. Calor y trabajo

Al igual que en el capítulo anterior, representaremos el estado del qubit mediante su vector de Bloch

$$\vec{B} = (B_x, B_y, B_z), \quad (5.2.1)$$

y expresaremos su Hamiltoniano local en términos del campo efectivo  $\vec{v}$ :

$$H = -\vec{v} \cdot \vec{\sigma}. \quad (5.2.2)$$

Recordemos que despreciando la energía de interacción, la energía interna corresponde al valor esperado de dicho Hamiltoniano y adopta la expresión:

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{v}. \quad (5.2.3)$$

cuya variación infinitesimal es:

$$dE = -d\vec{B} \cdot \vec{v} - \vec{B} \cdot d\vec{v}. \quad (5.2.4)$$

Recordemos también que según el paradigma estándar, el trabajo está vinculado exclusivamente a los cambios en el Hamiltoniano local, mientras que el calor lo está a las variaciones del estado del sistema. Este punto de vista conducía a las definiciones (4.2.5) y (4.2.6), que por comodidad reiteramos aquí:

$$\delta W = -\vec{B} \cdot d\vec{v}, \quad (5.2.5)$$

$$\delta Q = -d\vec{B} \cdot \vec{v}, \quad (5.2.6)$$

Desde el punto de vista del paradigma estándar, el trabajo es nulo cuando el campo externo es constante o cuando su variación es ortogonal a  $\vec{B}$ . Del mismo modo, el calor es cero si el estado es invariante o si el cambio infinitesimal del vector de Bloch es ortogonal al campo efectivo, caso que incluye, por ejemplo, la evolución unitaria.

Para analizar la situación desde la nueva perspectiva, primero recordamos que la entropía de von Neumann puede expresarse, para el caso de un sistema de dos niveles, como

$$\frac{S_{vN}}{k_B} = - \left( \frac{1+B}{2} \right) \ln \left( \frac{1+B}{2} \right) - \left( \frac{1-B}{2} \right) \ln \left( \frac{1-B}{2} \right), \quad (5.2.7)$$

donde  $B = |\vec{B}|$ . Luego, dado que la entropía depende sólo de  $B$ , su variación está irremediablemente asociada a los cambios en dicha variable. Pero desde la nueva perspectiva, consideraremos

como calor s3lamente a las variaciones de energ3a que conducen a un cambio de entrop3a del sistema, por lo que el calor tambi3n estar3 ligado a las variaciones de  $B$ . Este razonamiento sugiere expresar la energ3a interna, Eq. (5.2.3), en la forma

$$E = -B\hat{B}\cdot\vec{v}, \quad (5.2.8)$$

donde  $\hat{B}$  es el vector unitario en la direcci3n de  $\vec{B}$ , para luego particionar el cambio infinitesimal de energ3a del siguiente modo alternativo:

$$dE = -dB(\hat{B}\cdot\vec{v}) - Bd(\hat{B}\cdot\vec{v}). \quad (5.2.9)$$

Como resultado de las consideraciones previas, y dado que s3lo el primer t3rmino de la ecuaci3n anterior produce un cambio de entrop3a, proponemos las siguientes definiciones alternativas de calor y trabajo:

$$\delta Q \equiv -dB(\hat{B}\cdot\vec{v}), \quad (5.2.10)$$

y

$$\delta W \equiv -Bd(\hat{B}\cdot\vec{v}). \quad (5.2.11)$$

Es interesante considerar estas expresiones en cierto detalle. A partir de la Ec. (5.2.11), notamos que el trabajo realizado por el sistema es el producto de  $B$  por la variaci3n de la proyecci3n del campo efectivo en la direcci3n  $\hat{B}$ ,

$$\delta W = -Bd(|\vec{v}|\cos\theta), \quad (5.2.12)$$

donde  $\theta$  es el 3ngulo entre  $\hat{v}$  y  $\hat{B}$ . Por lo tanto, en este marco te3rico, el sistema puede realizar trabajo incluso si su Hamiltoniano local es constante (es decir, si  $\vec{v}$  es fijo), siempre que  $\hat{B}$  var3e de forma tal que el 3ngulo entre ambos vectores no sea constante en el tiempo. En particular, el sistema realiza trabajo sobre el ambiente ( $\delta W \leq 0$ ) si  $\hat{B}\cdot\vec{v}$  aumenta, es decir, si  $\vec{B}$  tiende a alinearse con el campo efectivo  $\vec{v}$ .

Por otro lado, notamos que existen dos tipos de procesos adiab3ticos (desde el punto de vista cl3sico, es decir, sin intercambio de calor): 1) procesos isentr3picos, en los cuales  $B$  es constante, y 2) procesos durante los cuales  $\hat{B} \perp \vec{v}$ . Este segundo caso corresponde a procesos que transitan mezclas estad3sticas de *cat states* del Hamiltoniano instant3neo, ubicados en el plano  $B_{\parallel} = 0$ . Dado que los estados pertenecientes a dicho plano poseen energ3a nula, tampoco habr3 trabajo involucrado en esos procesos.

Con respecto al sentido del flujo de calor, es claro que si el 3ngulo  $\theta$  entre  $\hat{B}$  y  $\vec{v}$  satisface la condici3n  $\theta < \pi/2$ , el suministro de calor al sistema implica un incremento de su entrop3a. Rec3procamente, si  $\theta > \pi/2$ , la entrop3a del sistema decrece al recibir calor. Estos resultados sugieren que los estados pertenecientes al hemisferio superior poseen temperatura positiva, mientras que aquellos ubicados en el hemisferio inferior tiene asociados valores negativos de temperatura. Este aspecto ser3 desarrollado m3s adelante.

## Discusi3n

La relaci3n entre las nociones de calor y trabajo en el paradigma est3ndar,  $Q$  y  $W$ , y en el alternativo,  $\mathcal{Q}$  y  $\mathcal{W}$ , puede establecerse f3cilmente a partir de la Ec. (5.2.11):

$$\delta W = -Bd(\hat{B}\cdot\vec{v}) = -Bd\hat{B}\cdot\vec{v} - B\hat{B}\cdot d\vec{v} = -Bd\hat{B}\cdot\vec{v} - \vec{B}\cdot d\vec{v} = -Bd\hat{B}\cdot\vec{v} + \delta W \quad (5.2.13)$$

donde en la última igualdad se utilizó la definición (5.2.5). Por lo tanto, la relación entre los trabajos realizados por el sistema es

$$\delta\mathcal{W} = \delta W - Bd\hat{B}.\vec{v} \quad (5.2.14)$$

y, de modo similar, se obtiene la siguiente relación entre los calores intercambiados por el sistema desde el punto de vista de cada paradigma

$$\delta\mathcal{Q} = \delta Q + Bd\hat{B}.\vec{v}. \quad (5.2.15)$$

Escribiremos la Ec. (5.2.14) en la forma

$$\delta\mathcal{W} = \delta W + \delta W', \quad (5.2.16)$$

donde se definió la cantidad

$$\delta W' = -Bd\hat{B}.\vec{v}. \quad (5.2.17)$$

Concluimos entonces que el trabajo involucrado en un proceso infinitesimal en el paradigma alternativo está compuesto por la contribución estándar  $\delta W$ , asociada a la variación temporal del Hamiltoniano, más el término  $\delta W'$ , vinculado a la variación de los autovectores de la matriz densidad en la Ec. (5.1.8). Llegados a este punto, es necesario detenernos en comprender esta contribución adicional desde el punto de vista físico, ya que ello permitirá arrojar luz sobre la pertinencia de la nueva propuesta.

Supongamos que debido a la interacción con el ambiente, el vector de Bloch unitario  $\hat{B}$ , se encuentra rotando con velocidad angular instantánea  $\vec{\Omega}$ , que en general será distinta de la correspondiente a su evolución natural unitaria. Entonces, el cambio infinitesimal de  $\hat{B}$  será:

$$d\hat{B} = \vec{\Omega} \times \hat{B} dt \quad (5.2.18)$$

A partir de las Ecs. (5.2.17) y (5.2.18) se obtiene:

$$\delta W' = -Bd\hat{B}.\vec{v} = -B\vec{v}.\vec{\Omega} \times \hat{B} dt = -\vec{v}.\vec{\Omega} \times \vec{B} dt = -\vec{\Omega}.\vec{B} \times \vec{v} dt, \quad (5.2.19)$$

donde la última igualdad es consecuencia de la propiedad cíclica del producto triple. En este punto es conveniente recordar que el vector de Bloch, además de ser una construcción matemática conveniente para describir sistemas de dos niveles, también posee una clara interpretación física, ya que corresponde (a menos de una constante) al valor esperado del espín del sistema. Eso significa que podemos interpretar  $\vec{B}$  como un momento magnético microscópico. Recordando a su vez que el vector  $\hat{v}$  que define el Hamiltoniano local puede pensarse como un campo magnético efectivo, resulta claro que el producto vectorial que figura en la Ec. (5.2.19) es la versión microscópica del torque ejercido por un campo  $\vec{v}$  sobre un dipolo magnético  $\vec{B}$ :

$$\vec{\tau} = \vec{B} \times \vec{v} \quad (5.2.20)$$

Finalmente, a partir de las Ecs. (5.2.19) y (5.2.20), concluimos que

$$\dot{W}' = -\vec{\Omega}.\vec{\tau}. \quad (5.2.21)$$

El cálculo anterior muestra que el nuevo término en la expresión del trabajo, obtenido al adoptar la formulación alternativa, no es otra cosa que el trabajo rotacional que debe ejercerse desde el ambiente, contra la presencia del campo  $\vec{v}$ , para que el vector de Bloch abandone su órbita natural y siga su trayectoria actual. En el caso particular en que el sistema evoluciona unitariamente, se cumple que  $\vec{\Omega} \parallel \vec{v}$ , por lo que el torque y la velocidad angular son ortogonales y

esta contribución se anula. En ese caso, la única posibilidad de efectuar trabajo está ligada a las variaciones del Hamiltoniano. Sin embargo, si el sistema interactúa con el ambiente, en general el vector  $\vec{B}$  abandonará la rotación natural alrededor de  $\vec{v}$ , y ello conlleva un costo/ganancia energética para el ambiente. Es importante notar que la diferencia de energía de un dipolo al rotar respecto a un campo externo es considerada universalmente como trabajo efectuado sobre el dipolo en el caso macroscópico. Por esta razón, a nuestro criterio resulta sorprendente que esta contribución no haya sido considerada previamente como trabajo en el caso cuántico.

Eligiendo el eje  $z$  en la dirección de  $\vec{v}$ , y expresando  $d\hat{B}$  en coordenadas esféricas

$$d\hat{B} = d\theta\hat{e}_\theta + \sin\theta d\varphi\hat{e}_\varphi, \quad (5.2.22)$$

se obtiene

$$\delta W' = B \sin\theta \varepsilon d\theta, \quad (5.2.23)$$

donde utilizamos que  $\varepsilon = |\vec{v}|$  es la autoenergía positiva del sistema. Aquí notamos que  $B \sin\theta$  es la coherencia del estado empleando la norma  $l_1$ , Ec. (4.5.18), por lo que finalmente obtenemos

$$\delta W' = C_{l_1} \varepsilon d\theta, \quad (5.2.24)$$

de donde concluimos que, en el caso en que el Hamiltoniano local sea constante, el sistema sólo podrá realizar trabajo si el estado presenta coherencia en la base de energías. De hecho, a partir de la Ec. (5.2.24) es posible ver que el brazo del torque es proporcional a  $C_{l_1}$ , lo que revela, en el contexto del nuevo paradigma, el rol de la coherencia cuántica como insumo para realizar trabajo [141, 142, 143]. Recíprocamente, ha sido demostrado que la creación de coherencia va en detrimento de la eficiencia termodinámica obtenida en diferentes tipos de procesos [144].

### 5.2.2. Temperatura

Como de costumbre, definimos el inverso de la temperatura como la derivada parcial de la entropía respecto a la energía en un proceso sin trabajo. Desde el punto de vista del nuevo paradigma, los procesos en los cuales no hay trabajo satisfacen que el producto  $\hat{B} \cdot \vec{v}$  es constante, por lo que adoptamos la siguiente definición:

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \left. \frac{\partial S_{vN}}{\partial E} \right|_{\hat{B} \cdot \vec{v}}, \quad (5.2.25)$$

o, de forma equivalente:

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \left. \frac{dS_{vN}}{dB} \frac{\partial B}{\partial E} \right|_{\hat{B} \cdot \vec{v}} \quad (5.2.26)$$

Es conveniente escribir la Ec. (5.2.3) en la forma:

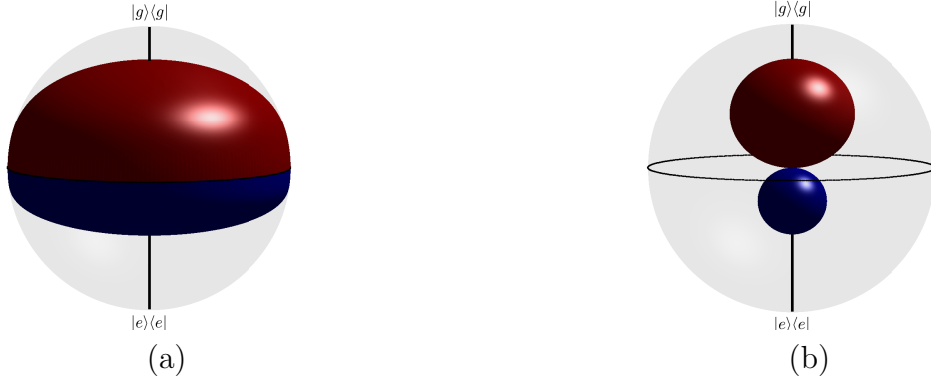
$$B = -\frac{E}{\hat{B} \cdot \vec{v}}, \quad (5.2.27)$$

de modo tal que el segundo factor en la Ec. (5.2.26) es

$$\left. \frac{\partial B}{\partial E} \right|_{\hat{B} \cdot \vec{v}} = -\frac{1}{\hat{B} \cdot \vec{v}}, \quad (5.2.28)$$

y, por lo tanto

$$\mathcal{T} = \frac{\varepsilon \hat{B} \cdot \hat{v}}{k_B \tanh^{-1}(B)}. \quad (5.2.29)$$



**Figura 5.1:** Superficies isotérmicas en la esfera de Bloch para ambos paradigmas. Los valores de temperatura son  $k_B T_1 = \varepsilon$  (rojo, hemisferio superior) y  $k_B T_2 = -2\varepsilon$  (azul, hemisferio inferior) en el paradigma estándar (panel izquierdo) y en el paradigma alternativo (panel derecho).

Observamos que dos familias de estados de temperatura cero aparecen en este paradigma: aquellos ubicados sobre la superficie de la esfera  $B = 1$  (estados puros), y aquellos tales que  $\hat{B} \cdot \vec{v} = 0$  (mezclas estadísticas de *cat states*). En el otro extremo, el único estado de temperatura infinita es el máximamente mezclado.

## Discusion

Recordando la expresión obtenida para la temperatura dentro del paradigma original, Ec. (4.3.4):

$$T = \frac{\varepsilon}{k_B (\hat{B} \cdot \hat{v}) \tanh^{-1}(B)}. \quad (5.2.30)$$

notamos la posición diferente del factor  $\hat{B} \cdot \hat{v}$  con respecto a la expresión en el nuevo paradigma. Ello implica que la relación entre ambas temperaturas es:

$$\mathcal{T} = T (\hat{B} \cdot \hat{v})^2 = T \cos^2 \theta, \quad (5.2.31)$$

de donde se deduce que poseen siempre el mismo signo, y que para todo estado,  $\mathcal{T} \leq T$ . En particular, para estados incoherentes en la base de energías ( $\theta = 0$ ) ambas temperaturas coinciden:

$$\mathcal{T} = T = \frac{\varepsilon}{k_B \tanh^{-1}(B)} \quad (5.2.32)$$

y, al igual que  $T$ , en equilibrio térmico  $\mathcal{T}$  se reduce a la expresión clásica dada por la Ec. (4.3.10).

Previamente comentamos que el plano de estados de energía nula divide a la esfera de Bloch en hemisferios con valores de temperatura de signo opuesto. Esto puede verse explícitamente obteniendo la relación entre la energía y la temperatura a partir de las ecuaciones (5.2.3) y (5.2.29):

$$\mathcal{T} = -\frac{E}{k_B B \tanh^{-1}(B)}. \quad (5.2.33)$$

Finalmente, notamos que en la nueva propuesta ya no se satisface que los estados a temperatura cero poseen siempre cero entropía, pues los *cat states* se encuentran a  $\mathcal{T} = 0$ , pero su entropía puede adoptar cualquier valor entre cero y  $k_B \ln(2)$ .

Algunas superficies isotérmicas de acuerdo a cada paradigma se muestran en la Fig. (5.1).

### 5.2.3. Calor específico

Como es usual, definimos el calor específico como la derivada parcial de la energía respecto a la temperatura en un proceso sin trabajo, es decir:

$$C_{\hat{B}\cdot\vec{v}} = \left. \frac{\partial E}{\partial \mathcal{T}} \right|_{\hat{B}\cdot\vec{v}}. \quad (5.2.34)$$

La evaluación de la ecuación anterior requiere que expresemos la energía exclusivamente en términos de  $\mathcal{T}$  (respecto a la cual derivaremos), y de  $\hat{B}\cdot\vec{v}$  (que se mantendrá constante). Esto se consigue de manera muy natural despejando  $B$  de la Ec. (5.2.29)

$$B = \tanh \left( \frac{\hat{B}\cdot\vec{v}}{k_B \mathcal{T}} \right), \quad (5.2.35)$$

y reemplazándolo en la Ec. (5.2.8)

$$E(\mathcal{T}, \hat{B}\cdot\vec{v}) = -(\hat{B}\cdot\vec{v}) \tanh \left( \frac{\hat{B}\cdot\vec{v}}{k_B \mathcal{T}} \right). \quad (5.2.36)$$

Luego, aplicando la definición (5.2.34) se obtiene

$$C_{\hat{B}\cdot\vec{v}} = k_B \left[ \frac{x}{\cosh(x)} \right]^2, \quad (5.2.37)$$

donde

$$x = \frac{\hat{B}\cdot\vec{v}}{k_B \mathcal{T}}, \quad (5.2.38)$$

y  $\mathcal{T}$  está dada por la Ec. (5.2.29).

### Discusión

En primer lugar, notamos que en comparación con la expresión obtenida para el calor específico en el paradigma estándar, Ec. (4.4.3):

$$C_\varepsilon = \frac{k_B B (1 - B^2) [\tanh^{-1}(B)]^2 (\vec{B}\cdot\hat{v})^2}{\tanh^{-1}(B) (B^2 - (\vec{B}\cdot\hat{v})^2) (1 - B^2) + B (\vec{B}\cdot\hat{v})}, \quad (5.2.39)$$

la Ec. (5.2.37) obtenida en el contexto del nuevo paradigma resulta una extensión mucho más natural del resultado clásico a la situación fuera del equilibrio. Dado que, en equilibrio térmico, el vector de Bloch es paralelo al campo efectivo  $\vec{v}$ , se tiene que

$$\hat{B}\cdot\vec{v} = |\vec{v}| = \varepsilon, \quad (5.2.40)$$

y como en el equilibrio las temperaturas del sistema y del ambiente coinciden, la Ec. (5.2.37) se reduce a la expresión clásica bien conocida [116]:

$$C_{\hat{B}\cdot\vec{v}} = k_B \left[ \frac{\varepsilon/k_B T}{\cosh(\varepsilon/k_B T)} \right]^2. \quad (5.2.41)$$

Debe notarse también que fuera del equilibrio, la expresión (5.2.29) para la temperatura del sistema implica que

$$x = \frac{\hat{B}\cdot\vec{v}}{k_B \mathcal{T}} = \tanh^{-1}(B), \quad (5.2.42)$$

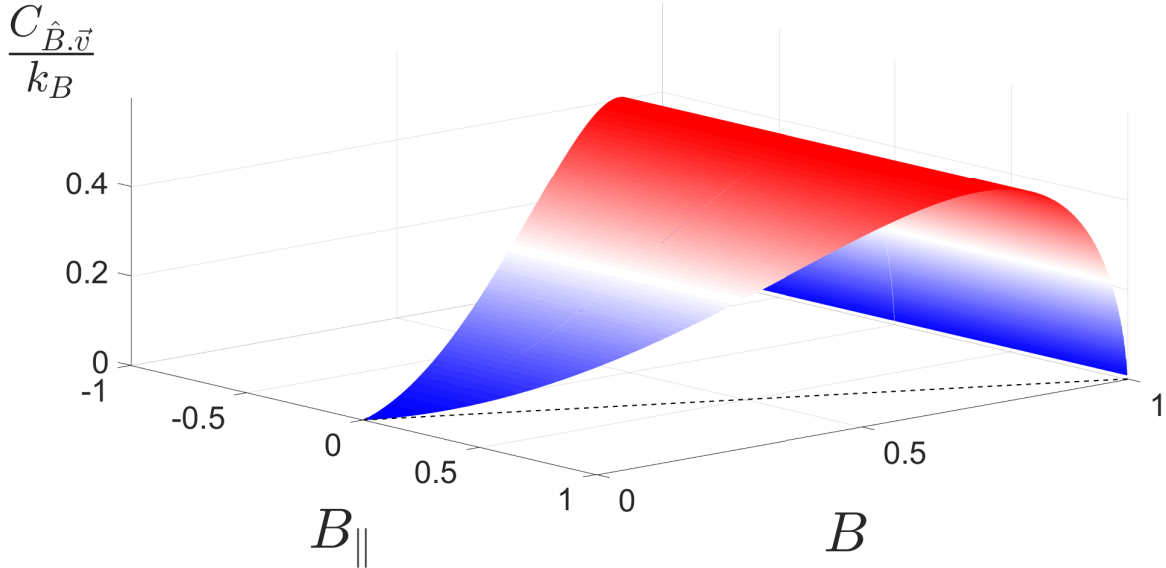


por lo que, en el nuevo paradigma, el calor específico es una función que depende exclusivamente de  $B$ :

$$C_{\hat{B} \cdot \vec{v}} = k_B \left[ \frac{x}{\cosh(x)} \right]^2 = k_B(1 - B^2)[\tanh^{-1}(B)]^2, \quad (5.2.43)$$

hecho que puede apreciarse en la Fig. (5.2). Esto implica que los estados fuera del equilibrio poseen el mismo calor específico que el estado de equilibrio con la misma entropía.

En la formulación alternativa el calor específico sólo vale cero para los estados puros, que poseen temperatura cero, y para el máximamente mezclado, que es el único estado de temperatura infinita. Luego, a la luz de las observaciones anteriores, cualquier proceso que evolucione desde algún estado de temperatura cero hacia el de temperatura infinita (es decir, desde el borde hacia el centro de la esfera) alcanzará el valor máximo en el calor específico al atravesar la superficie de radio  $B \simeq 0,8336$ . A diferencia de lo que ocurría en el paradigma anterior, en este caso el valor del máximo es universal (y, por supuesto, coincide con el valor máximo en la situación de equilibrio,  $C_{max} \simeq 0,4392k_B$ ).



**Figura 5.2:** Calor específico adimensional  $C_{\hat{B} \cdot \vec{v}}/k_B$ , como función del estado. Nótese que dicha magnitud depende exclusivamente del módulo  $B$  del vector de Bloch. Resulta ilustrativo comparar esta figura con la Fig. (4.3) obtenida en el contexto del paradigma anterior.

#### 5.2.4. Entropía generada

A partir de las Ecs. (4.5.1), (5.2.10), y (5.2.29), es claro que

$$dS_{vN} = \frac{\delta Q}{\mathcal{T}}, \quad (5.2.44)$$

y que, por lo tanto, no hay generación intrínseca de entropía:

$$\delta \mathcal{S}_{gen}^{int} = 0. \quad (5.2.45)$$

#### Discusión

Este resultado era esperable, ya que en este contexto el calor es definido como la parte de la variación de energía que es responsable por el cambio de entropía, por lo que toda variación

de entropía está vinculada a algún flujo de calor (la excepción a esta afirmación ocurre si el sistema recorre estados ubicados en el plano  $B_{\parallel} = 0$ , en cuyo caso la entropía puede variar sin que exista calor intercambiado).

Este resultado difiere radicalmente del que fuera obtenido bajo el paradigma original en el capítulo anterior. En aquel caso, la pérdida de coherencia por parte del sistema debía ser interpretada como un proceso irreversible en el cual se genera entropía (recordar la Ec. (4.5.6) y la discusión posterior).

Cabe aclarar que este resultado sólo es válido para sistemas de dos niveles. Como veremos más adelante, en dimensiones mayores el concepto de temperatura sólo puede definirse consistentemente para un conjunto limitado de estados del sistema [147].

También es necesario aclarar que la no existencia de entropía generada internamente no implica que la generación total de entropía sea nula, ya que pueden existir términos de frontera asociados a transferencias de calor irreversibles, de forma análoga a lo que ocurre en el caso clásico. De hecho, en este paradigma el cambio de información mutua para un sistema aislado de dos qubits coincide, precisamente, con la diferencia entre el flujo de entropía que emerge de un sistema y el que ingresa al otro, cantidad que, por analogía con la Ec. (4.5.9), puede interpretarse como una entropía generada en la frontera de ambos sistemas (nótese que  $\delta Q_A$  y  $\delta Q_B$  ya no son necesariamente opuestos):

$$dI(A, B) = dS_A + dS_B = \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = S_{gen}^{ht}. \quad (5.2.46)$$

## 5.3. Ejemplos

### 5.3.1. Pure dephasing

Como primer ejemplo examinemos el caso de un qubit cuyo Hamiltoniano es constante, sometido a un proceso de *pure dephasing*. Este canal, también denominado *phase damping*, es comunmente empleado como caricatura de los procesos de decoherencia, y asume que la pérdida de coherencia de una superposición inicial se debe a la interacción con un ambiente compuesto por pequeños subsistemas (por ejemplo, los fotones que conforman la radiación de fondo) que son dispersados por el sistema a una cierta tasa  $\Gamma$ . Si se asume que la escala temporal en la que la transferencia de momento y energía entre el sistema y los fotones se vuelve significativa es mucho mayor que  $\Gamma^{-1}$ , el proceso se caracterizará por la preservación de las poblaciones del qubit, en paralelo a un decaimiento exponencial de las coherencias de su matriz densidad, cuando esta es expresada en la base de energías [148].

Si el Hamiltoniano adopta la forma estándar  $H = -\varepsilon\sigma_z$ , correspondiente a un campo efectivo  $\vec{v} = \varepsilon\hat{z}$ , y el sistema parte del estado definido por el vector de Bloch  $\vec{B}(0) = (B_x, 0, B_z)$ , entonces su evolución posterior estará dada por:

$$\vec{B}(t) = (B_x \cos(\Omega t)e^{-\Gamma t}, B_x \sin(\Omega t)e^{-\Gamma t}, B_z), \quad (5.3.1)$$

donde  $\Omega = \sqrt{2\varepsilon/\hbar}$ .

Como la componente paralela al campo efectivo es constante, en virtud de la Ec. (5.2.3) resulta claro que la energía del qubit es constante durante el proceso. Por otro lado, dado que  $H$  es constante, desde el punto de vista del paradigma original el proceso no involucra trabajo, y la conservación de energía implica que tampoco existe intercambio de calor entre el sistema

y el ambiente. En consecuencia, el análisis del proceso de *pure dephasing* según el paradigma estándar indica que se trata de un proceso no disipativo, en el cual la información contenida en la coherencia es extraída del sistema sin intermediación de calor ni trabajo.

Sin embargo, la información posee un valor energético [33, 43, 145], por lo que sería esperable que, a pesar de mantener su energía constante, la capacidad del qubit de realizar trabajo disminuya durante el proceso. Desde otro punto de vista, el incremento de entropía asociado al tránsito desde un estado puro hacia una mezcla estadística clásica podría entenderse como el proceso inverso al descrito por el principio de Landauer, por lo que sería esperable que exista una absorción de calor durante el proceso. Estas observaciones pueden explicarse de forma natural analizando el problema desde la perspectiva alternativa del paradigma 2.

En efecto, para estados de temperatura positiva ( $B_z > 0$ ), el incremento de entropía implica que, en el paradigma alternativo, calor es transferido hacia el sistema. El calor total absorbido puede calcularse integrando la Ec. (5.2.10) a lo largo de la trayectoria (5.3.1):

$$\delta Q = -dB(\hat{B} \cdot \vec{v}) = -dB\varepsilon \frac{B_z}{B} \implies Q = -\varepsilon B_z \int_{B=B_0}^{B=B_z} \frac{dB}{B} = \varepsilon B_z \log \left( \frac{B_0}{B_z} \right), \quad (5.3.2)$$

donde  $B_0$  es el módulo del vector de Bloch inicial. Nótese que el calor es cero en los casos esperados  $B_z = 0$  (cat states), y  $B_z = B_0$  (el estado inicial ya era incoherente). Luego, la conservación de la energía durante el proceso implica que el sistema debe realizar una cantidad de trabajo equivalente sobre el ambiente para producir el *scattering* de los fotones incidentes. Concluimos entonces que la disminución en la capacidad de realizar trabajo se explica como el resultado de entregar cierta cantidad de energía de alta calidad (trabajo), a cambio de recibir la misma cantidad de energía, pero de baja calidad (calor), con un incremento de entropía asociado. El qubit está operando como un *motor de información*, randomizando su estado para convertir calor, que extrae del ambiente, en trabajo.

### 5.3.2. Átomo de dos niveles en un baño térmico revisitado

Retomemos el estudio de un átomo de dos niveles en interacción con un campo electromagnético en un estado térmico, cuya evolución en el límite Markoviano está dada por la Ec. (4.6.3), que por comodidad reiteramos aquí:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \gamma_0(\mathcal{N} + 1) \left( \sigma_- \rho \sigma_+ - \frac{1}{2} \sigma_+ \sigma_- \rho - \frac{1}{2} \rho \sigma_+ \sigma_- \right) + \gamma_0 \mathcal{N} \left( \sigma_+ \rho \sigma_- - \frac{1}{2} \sigma_- \sigma_+ \rho - \frac{1}{2} \rho \sigma_- \sigma_+ \right). \quad (5.3.3)$$

Recordemos que en el régimen asintótico, el átomo está descrito por el estado térmico

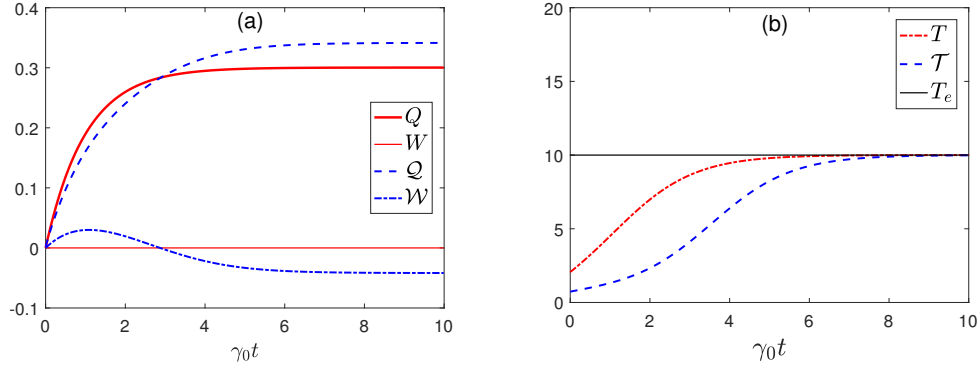
$$\rho^{eq} = \frac{e^{-\beta_E H}}{\text{tr}(e^{-\beta_E H})}, \quad (5.3.4)$$

por lo que el vector de Bloch apunta en la dirección del campo efectivo, y su módulo es

$$B^{eq} = \tanh(\beta_E \varepsilon), \quad (5.3.5)$$

donde  $\varepsilon = \hbar\omega_0/2$  es la autoenergía positiva del sistema

Desde el punto de vista estándar, la variación de energía debe interpretarse exclusivamente como calor fluyendo entre ambos sistemas ( $\Delta E = Q$ ), representado por la línea roja continua en



**Figura 5.3:** Evolución comparada de las cantidades termodinámicas en ambos paradigmas, para un sistema de dos niveles interactuando con un campo electromagnético térmico a temperatura  $k_B T_e / \varepsilon = 10$ . En el panel (a) mostramos el calor y el trabajo intercambiados, y en el panel (b) la evolución de la temperatura del átomo. En ambos casos el estado inicial es un estado producto, con estado inicial del átomo definido por el vector de Bloch  $\vec{B} = (0, 2, 0, 5, 0, 4)$ .

la Fig. 5.3(a). Desde la nueva perspectiva, el proceso de termalización consta de dos fenómenos diferentes. Por un lado, dado que la entropía inicial del átomo es, en general, diferente de la entropía de su estado de equilibrio (fijada por la temperatura del ambiente), el intercambio de calor es estrictamente necesario para producir esa variación de entropía. Sin embargo, eso ya no basta para garantizar el equilibrio térmico. Dado que en el equilibrio el vector de Bloch debe ser paralelo al campo efectivo, de acuerdo a la Ec. (5.2.17) deberá efectuarse trabajo para producir esa rotación. Ambas cantidades se muestran en la Fig. 5.3(a).

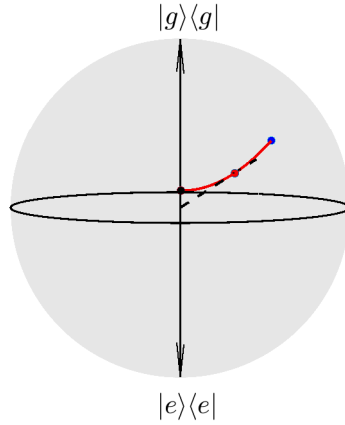
El carácter transitoriamente positivo del trabajo en el análisis alternativo puede entenderse observando la trayectoria hacia el equilibrio en la esfera de Bloch, mostrada en la Fig. 5.4. Nótese que al comenzar la evolución, a pesar de que tanto  $B$  como la distancia al eje  $z$ ,  $B \sin \theta$ , decrecen, al ángulo polar  $\theta$  aumenta, por lo que el ambiente realiza trabajo sobre el sistema ( $W > 0$ ). Esto ocurre hasta que el punto que representa el estado alcanza el punto rojo, que es la intersección de la trayectoria con la tangente trazada desde el origen, representada por la línea a trazos en la figura. A partir de ese punto,  $\theta$  disminuye y el sistema comienza a realizar trabajo sobre el ambiente, resultando en un trabajo neto negativo al final del proceso. Por esta razón, la termalización requiere una mayor absorción de calor desde el ambiente, parte del cual es convertido en trabajo.

El primer tramo del proceso muestra que a pesar de que la existencia de coherencia puede ser un recurso útil, su consumo no implica necesariamente realización de trabajo. A modo de ejemplo, podría diseñarse un proceso que converja al estado máximamente mezclado de forma tangencial al plano  $z = 0$ . En ese caso, la desaparición de la coherencia ocurre en paralelo a un consumo permanente de trabajo externo.

En la Fig. 5.3(b) mostramos la evolución de las temperaturas definidas en ambos paradigmas. En ambos casos se observa que la absorción de calor implica un aumento de temperatura, así como también la convergencia de dicha magnitud hacia la temperatura ambiente al final del proceso, de acuerdo con lo esperado.

### 5.3.3. Sistema de dos átomos intercambiando fotones

Como último ejemplo, consideremos un sistema compuesto por dos átomos de dos niveles en un ambiente común a temperatura cero. Si su separación espacial es  $R$  y sólo la emisión



**Figura 5.4:** Trayectoria del estado del átomo en la esfera de Bloch. El sistema evoluciona desde el vector (0.2,0.5,0.4) (punto azul) hacia el estado térmico (negro) ubicado sobre el diámetro vertical.

espontánea es tenida en cuenta, la evolución del sistema queda descrita por la siguiente ecuación maestra [146]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=A,B} \gamma_{kl} (2\sigma_-^k \rho \sigma_+^l - \sigma_+^k \sigma_-^l \rho - \rho \sigma_+^k \sigma_-^l), \quad (5.3.6)$$

donde

$$\sigma_{\pm}^A = \sigma_{\pm} \otimes \mathbb{I}_2, \quad \sigma_{\pm}^B = \mathbb{I}_2 \otimes \sigma_{\pm}, \quad (5.3.7)$$

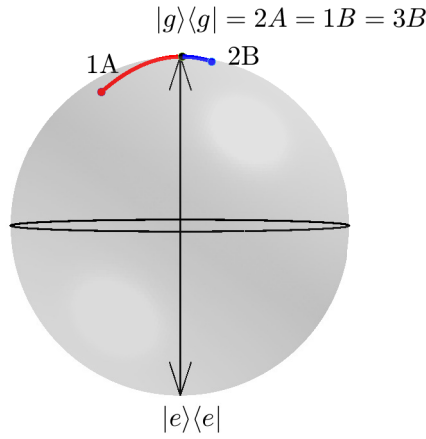
$\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma_0$  es la tasa de emisión espontánea de cada átomo,  $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \gamma = g(R)\gamma_0 \leq \gamma_0$  es la constante de relajación del intercambio de fotones, y  $g(R)$  es una función que se aproxima al valor 1 a medida que  $R \rightarrow 0$ .

Si  $\gamma < \gamma_0$ , cada átomo no es capaz de absorber la totalidad de la energía emitida por el otro, por lo que en el largo plazo el sistema se relajará hacia el estado base  $|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B$ , independientemente del estado inicial considerado.

Analicemos el caso en que el sistema parte de un estado inicialmente descorrelacionado, con el átomo (A) en el estado parcialmente excitado definido por el vector de Bloch  $\vec{B}_A = (0, 0, 5, 0, 8)$ , mientras que (B) parte del estado base,  $\vec{B}_B = (0, 0, 1)$ .

En la Fig. 5.5 se muestran las trayectorias seguidas por los estados de ambos átomos en la esfera de Bloch. Notamos que a medida que (A) libera energía, su estado evoluciona desde el punto 1A hacia el estado base 2A. Por otro lado, como B parte del estado base, inicialmente sólo puede absorber energía, abandonando el mismo hasta alcanzar el estado 2B. A partir de ese instante la emisión excede a la absorción y el átomo se desexcita, finalizando también en el estado base 3B=2A. A continuación interpretaremos estos hechos desde la perspectiva de cada paradigma.

Dado que los Hamiltonianos locales son constantes, analizando la situación desde el paradigma original encontramos que no hay trabajo involucrado, por lo que el proceso debe interpretarse exclusivamente como un intercambio de calor con pérdidas hacia el ambiente. El calor intercambiado por cada átomo es representado mediante las líneas rojas en las figuras 5.6(a)



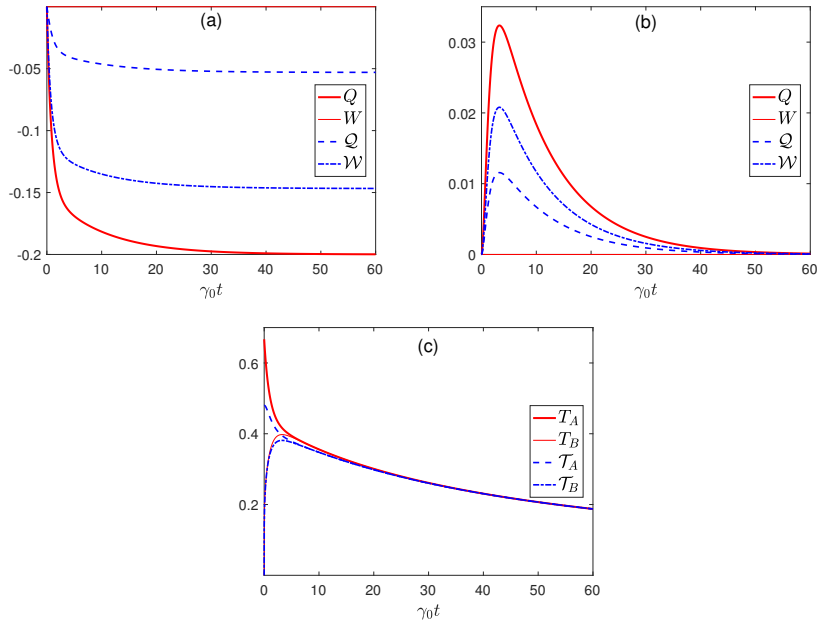
**Figura 5.5:** Trayectorias en la esfera de Bloch. El estado inicial es un estado producto de densidades locales definidas por los vectores  $\vec{B}_a = (0, 0, 5, 0, 8)$  and  $\vec{B}_b = (0, 0, 1)$ , con  $g(R) = \gamma/\gamma_0 = 0,8$ . El ambiente se encuentra a temperatura cero.

y 5.6(b). Notamos que en el balance neto, el átomo  $A$  siempre libera calor pero a una tasa decreciente a medida que se aproxima al estado base, mientras que  $B$  sigue el proceso descrito en el párrafo anterior, interpretando su variación energética también como calor absorbido y liberado.

Desde la perspectiva del paradigma alternativo, la variación de energía de  $A$  incluye trabajo efectuado por el sistema, mostrado en la Fig. 5.6(a). Esto se debe a que el ángulo formado por el vector de Bloch y la vertical decrece monótonamente a medida que dicho átomo se aproxima al estado fundamental. En consecuencia, el calor emitido por el átomo es menor que en el paradigma original.

Con respecto al átomo  $B$ , notamos que en la primera parte de la evolución la absorción de fotones produce dos efectos. Por un lado, un incremento de entropía como consecuencia del calor absorbido, que viene de la mano de un incremento de temperatura, como puede apreciarse en la Fig. 5.6(c). Adicionalmente, el vector de Bloch es empujado fuera de la dirección vertical, lo que requiere cierto trabajo rotacional contra el campo efectivo. Notamos también que los signos del calor y el trabajo se encuentran en fase.

A medida que el átomo evoluciona desde el estado  $2B$  hacia el  $3B$ , la emisión de fotones que gobierna el proceso se interpreta como calor liberado y trabajo efectuado, con un descenso de temperatura. Es interesante notar que el estado  $2B$  ocurre aproximadamente cuando las temperaturas de los átomos se igualan, momento a partir del cual se enfrían juntos liberando energía al ambiente, como se puede apreciar en la Fig. 5.6.



**Figura 5.6:** Evolución comparativa de las cantidades termodinámicas para la evolución de los dos átomos considerada en la Fig. (5.5), en los dos paradigmas. En el panel (a) se muestran el calor y el trabajo intercambiados por el átomo  $A$ , en el panel (b) se representan las mismas cantidades para  $B$ , y sus correspondientes temperaturas se muestran en el panel (c).





# Capítulo 6

## Algunos resultados en sistemas de dimensión arbitraria

La posibilidad de representar los estados de un qubit mediante vectores contenidos en la esfera unitaria en  $\mathbb{R}^3$  simplifica enormemente la visualización de los procesos sufridos por el sistema. Ello nos permitió explorar su termodinámica desde una perspectiva esencialmente geométrica.

Sin embargo, la representación del estado por medio del vector de Bloch no suele ser un buen punto de partida en el marco de los intentos de extender los resultados obtenidos, a sistemas de dimensión mayor. Si bien es posible definir generalizaciones de la esfera de Bloch, la entropía ya no será más una función exclusiva del módulo del vector de Bloch asociado al estado. Peor aún: es posible mostrar que no todos los puntos interiores a estas hiperesferas representan estados válidos del sistema [149].

En función de estas observaciones, en este capítulo nos abocaremos al estudio de sistemas de dimensión arbitraria, pero desde un enfoque más algebraico. Nuestro punto de partida será la aceptación del paradigma alternativo presentado en el capítulo anterior. En ese contexto, exploraremos algunos aspectos específicos de la termodinámica, enfocándonos particularmente en la interpretación de la potencia mecánica, y en la posibilidad de extender el concepto de temperatura a sistemas de dimensión arbitraria. Algunos de los resultados presentados en este capítulo han sido remitidos para su publicación, y una versión preliminar puede encontrarse en [147].

### 6.1. La potencia mecánica como un observable cuántico

#### 6.1.1. Operador Potencia

Consideremos un sistema cuántico de dimensión arbitraria sometido a una dinámica abierta debido a la interacción con el ambiente. En el contexto del paradigma alternativo, el trabajo diferencial realizado por el sistema está dado por la Eq. (5.1.8):

$$\delta\mathcal{W} = \sum_j \lambda_j d\langle\psi_j|H|\psi_j\rangle, \quad (6.1.1)$$

donde  $|\psi_j\rangle$  es el autovector de su densidad reducida  $\rho$  con autovalor asociado  $\lambda_j$ , y  $H$  es el Hamiltoniano local del sistema. Aplicando la regla del producto, la ecuación anterior es

equivalente a

$$\delta\mathcal{W} = \sum_j [\lambda_j d(\langle\psi_j|)H|\psi_j\rangle + \langle\psi_j|dH|\psi_j\rangle + \langle\psi_j|Hd(|\psi_j\rangle)]. \quad (6.1.2)$$

Dado que  $\rho$  es Hermítico, su conjunto de autovectores constituye una base ortonormal del espacio de Hilbert en todo instante. En consecuencia, existe un operador unitario  $T$  tal que, para cada autovector  $|\psi_j\rangle$  de  $\rho$ , satisface:

$$|\psi_j(t+dt)\rangle = T(t, t+dt)|\psi_j(t)\rangle. \quad (6.1.3)$$

Cabe aclarar que  $T$  rige solamente la evolución de los autovectores del operador densidad, no teniendo relación alguna con la evolución de sus autovalores (los cuales típicamente serán funciones del tiempo, ya que, en general, la dinámica de un sistema abierto es no unitaria). Dado que  $T$  es un operador unitario próximo a la identidad, puede ser estimado como [150]:

$$T(t, t+dt) \simeq \mathbb{I} - i\Omega(t)dt, \quad (6.1.4)$$

donde  $\Omega$  es el generador Hermítico de la transformación. A partir de las Ecs. (6.1.3) y (6.1.4), se obtiene que

$$d|\psi_j\rangle = |\psi_j(t+dt)\rangle - |\psi_j(t)\rangle = -i\Omega|\psi_j(t)\rangle dt, \quad (6.1.5)$$

y sustituyendo este resultado y su conjugado Hermítico en la Ec. (6.1.2), llegamos a la siguiente expresión para el trabajo infinitesimal:

$$\delta\mathcal{W} = \sum_j \lambda_j [\langle\psi_j|dH|\psi_j\rangle + i\langle\psi_j|\Omega H - H\Omega|\psi_j\rangle dt] \quad (6.1.6)$$

Luego, la potencia mecánica (trabajo realizado por el sistema por unidad de tiempo) estará dada por la expresión:

$$\dot{\mathcal{W}} = \sum_j \lambda_j \langle\psi_j| \left( \dot{H} + i[\Omega, H] \right) |\psi_j\rangle. \quad (6.1.7)$$

que puede ser escrita en la forma

$$\dot{\mathcal{W}} = \text{tr} \left[ \rho \left( \dot{H} + i[\Omega, H] \right) \right] = \text{tr} \left[ \rho \dot{\mathbb{W}} \right], \quad (6.1.8)$$

donde hemos definido el *operador potencia*, que denotamos  $\dot{\mathbb{W}}$ , como

$$\dot{\mathbb{W}} \equiv \dot{H} + i[\Omega, H]. \quad (6.1.9)$$

### 6.1.2. Discussion

Es trivial verificar que el carácter Hermítico de  $H$  y  $\Omega$  en todo instante implica que los dos términos en el lado derecho de la Ec. (6.1.9) son también Hermíticos, por lo que el operador potencia es, en efecto, Hermítico. Luego, la Ec. (6.1.8) muestra que la potencia mecánica realizada por el sistema corresponde al valor esperado de un operador Hermítico, por lo que puede ser interpretada como un observable cuántico: es una variable estocástica cuya medición en un instante dado sólo puede resultar en alguno de los autovalores del operador  $\dot{\mathbb{W}}$ .

Observamos que la primera contribución a la potencia total en la Ec. (6.1.8),

$$\dot{W} = \text{tr}[\rho\dot{H}], \quad (6.1.10)$$

corresponde a la potencia desarrollada desde el punto de vista del paradigma estándar, según el cual el sistema sólo puede realizar trabajo si el Hamiltoniano varía en el tiempo. En adición a dicho término, en el paradigma alternativo la potencia incluye una segunda contribución,

$$\dot{\mathcal{W}}' = i\text{tr}(\rho[\Omega, H]), \quad (6.1.11)$$

vinculada a la rotación de los autovectores de  $\rho$ , y que, en el caso de un sistema de dos niveles, fue interpretada como el trabajo requerido para rotar el vector de Bloch en presencia del campo efectivo externo.

La expresión (6.1.11) permite profundizar en la interpretación de esta nueva contribución. En primer lugar, notemos que si el sistema interactúa con el ambiente de modo tal que la evolución de la autobase de  $\rho$  coincide con la evolución que dicha base tendría si el sistema se encontrara aislado, el propio  $H$  juega el papel de  $\Omega$ . En ese caso, el conmutador es cero y no existe trabajo adicional involucrado. Sin embargo, en general la evolución de la autobase de  $\rho$  será distinta en ambas situaciones. Y dado que el Hamiltoniano local determina la dinámica natural del sistema, las desviaciones respecto a ese comportamiento provocadas por la presencia del ambiente tendrán repercusiones sobre éste a nivel energético, ya sea como costo o como ganancia. El valor esperado del conmutador, que típicamente representa una medida de la incompatibilidad de dos observables, codifica el nivel de desviación entre la evolución real, gobernada por  $\Omega$  (en lo que a los autoestados se refiere), y la natural, determinada por  $H$ , en el instante actual. Cuanto mayor sea esa desviación, mayor será el valor esperado del conmutador de los respectivos generadores, y, por lo tanto, mayor la potencia requerida para producirla. En particular, al efectuar medidas simultáneas de  $H$  y  $\Omega$  en un instante dado, el principio de incertidumbre, Eq. (2.4.1), implica que el producto de las incertidumbres de ambas medidas satisface

$$\sigma_{\Omega}\sigma_H \geq \frac{1}{2}|\langle[\Omega, H]\rangle| = \frac{1}{2}|i\text{tr}(\rho[\Omega, H])| = \frac{1}{2}|\dot{\mathcal{W}}'| \quad (6.1.12)$$

por lo que podemos interpretar la potencia adicional  $\dot{\mathcal{W}}'$  como la cota inferior (a menos de un factor 1/2) en la relación de incertidumbre de dichos generadores.

Para finalizar esta sección, verificaremos la consistencia de estos resultados con los obtenidos en el capítulo anterior. Dado que en aquel caso  $H$  y  $\Omega$  son operadores Hermíticos en dimension dos, existen vectores  $\vec{v}$  y  $\vec{w}$  pertenecientes a  $\mathbb{R}^3$ , posiblemente dependientes del tiempo, tales que

$$H = -\vec{v} \cdot \vec{\sigma}, \quad \Omega = -\vec{w} \cdot \vec{\sigma}, \quad (6.1.13)$$

donde hemos omitido en cada caso el término múltiplo de la identidad debido a que, al conmutar con cualquier operador, su contribución se cancela al evaluar el conmutador:

$$[\Omega, H] = 2i(\vec{w} \times \vec{v}) \cdot \vec{\sigma}. \quad (6.1.14)$$

Expresando el operador densidad en términos del vector de Bloch

$$\rho = \frac{1}{2}[\mathbb{I} + \vec{B} \cdot \vec{\sigma}], \quad (6.1.15)$$

y empleando las Ecs. (2.6.13), (6.1.14) y (6.1.15), obtenemos:

$$\rho[\Omega, H] = i(\vec{w} \times \vec{v}) \cdot \vec{\sigma} + i\vec{B} \cdot (\vec{w} \times \vec{v})\mathbb{I} - (\vec{B} \times (\vec{w} \times \vec{v})) \cdot \vec{\sigma} \quad (6.1.16)$$

Como las matrices de Pauli poseen traza nula, sólo el segundo término del lado derecho sobrevive al evaluar el valor esperado

$$\dot{\mathcal{W}}' = i\text{tr}(\rho[\Omega, H]) = -2\vec{B} \cdot (\vec{w} \times \vec{v}). \quad (6.1.17)$$

Es conveniente aplicar la propiedad cíclica del producto triple para expresar el resultado como

$$\dot{\mathcal{W}}' = 2\vec{w}' \cdot (\vec{B} \times \vec{v}). \quad (6.1.18)$$

y, finalmente, definiendo  $\vec{w}' = \hbar w$ , el resultado anterior puede escribirse como

$$\dot{\mathcal{W}}' = 2\hbar^{-1}\vec{w}' \cdot (\vec{B} \times \vec{v}). \quad (6.1.19)$$

En virtud de la discusión realizada en torno a la Ec. (2.6.14), resulta claro que  $\vec{\Omega} = -2\hbar^{-1}\vec{w}'$  representa la velocidad angular del vector de Bloch en el espacio real. Por otro lado, sabemos que  $\vec{B} \times \vec{v}$  es el torque ejercido por el campo efectivo, por lo que la Ec. (6.1.19) finalmente adopta la forma típica (5.2.21) del trabajo rotacional contra el campo externo

$$\dot{\mathcal{W}}' = -\vec{\Omega} \cdot \vec{\tau}. \quad (6.1.20)$$

## 6.2. Temperatura

A lo largo de este trabajo hemos visto que el concepto de temperatura puede extenderse de manera natural al régimen cuántico en el caso de sistemas de dos niveles, independientemente de la noción de calor adoptada. A partir de esos resultados, resulta natural preguntarse qué ocurre con la temperatura en sistemas de dimensión mayor. Confirmando nuestra intuición, veremos que en el contexto del nuevo paradigma y bajo hipótesis razonables, no es posible asignar una temperatura a sistemas cuánticos que se encuentren en estados arbitrarios. Sin embargo, es posible identificar un conjunto de estados para los cuales la temperatura como factor integrante del diferencial de calor efectivamente existe. Sorprendentemente, dicho conjunto incluye no sólo los estados de equilibrio térmico clásicos, sino también otros estados que presentan coherencia en la base de energías, por lo que son estados verdaderamente cuánticos.

Nuestro abordaje estará basado en un aspecto particular de la temperatura: el rol de  $1/T$  como factor integrante del diferencial de calor  $\delta Q$ , en un proceso internamente reversible [151]:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.2.1)$$

donde  $dS$  denota el cambio de entropía. En las presentaciones típicas de la termodinámica, la temperatura es un concepto anterior a la entropía, por lo que la Ec. (6.2.1) es usualmente empleada como definición del cambio de entropía. Sin embargo, en mecánica cuántica ocurre a la inversa: si bien el argumento original planteado por von Neumann y que conduce a su definición de entropía considera un proceso isotérmico, la temperatura no juega ningún papel en el cálculo de la entropía, ya que ésta depende exclusivamente del estado a través del operador densidad.

A continuación veremos que la adopción de la entropía de von Neumann, sumada a la hipótesis de que la temperatura es una función de estado, implican, en el nuevo paradigma, la existencia de un conjunto de estados para los cuales la temperatura puede definirse consistentemente a través de la Ec. (6.2.1).

En el resto de esta sección caracterizaremos dichos estados, que denominamos *estados de temperatura bien definida*, y analizaremos algunas de sus propiedades.

### 6.2.1. Temperatura de un sistema de dos niveles revisitada

En primer lugar analizaremos nuevamente el caso simple correspondiente al sistema de dos niveles pero desde una perspectiva más directa y amena a posibles generalizaciones. Como de costumbre, asumimos que  $S_{vN}$  es una extensión válida de la entropía termodinámica en sistemas cuánticos. En función de los autovalores del operador densidad, para un sistema de dos niveles tenemos

$$\frac{S_{vN}}{k_B} = -\lambda_1 \ln \lambda_1 - \lambda_2 \ln \lambda_2. \quad (6.2.2)$$

Esta ecuación, junto con la condición de normalización  $\text{tr}(\rho) = \lambda_1 + \lambda_2 = 1$ , conducen a:

$$dS_{vN} = -k_B \ln(\lambda_1/\lambda_2) d\lambda_1. \quad (6.2.3)$$

Por otro lado, a partir de la definición alternativa de calor, Eq. (5.1.7), y la condición de normalización, obtenemos:

$$\delta Q = (\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle) d\lambda_1, \quad (6.2.4)$$

donde  $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$  es la base natural del operador densidad. Luego, a partir de las Ecs. (6.2.1), (6.2.3) y (6.2.4) podemos escribir

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \frac{dS_{vN}}{\delta Q} = \frac{-k_B \ln(\lambda_1/\lambda_2) d\lambda_1}{(\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle) d\lambda_1} \quad (6.2.5)$$

de donde finalmente obtenemos

$$\mathcal{T} = \frac{\langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle}{k_B \ln(\lambda_1/\lambda_2)}. \quad (6.2.6)$$

Obsérvese que en equilibrio térmico el Hamiltoniano y la matriz densidad conmutan, por lo que admiten una expresión diagonal en la misma base. Eso implica que los elementos de matriz que figuran en el numerador de la Ec. (6.2.6) serán las autoenergías del sistema (que denotamos  $E_g$  y  $E_e$ ), al mismo tiempo que los autovalores coincidirán con las correspondientes probabilidades  $P_g$   $P_e$  de los estados autoestados de energía. Consecuentemente, la Ec. (6.2.6) se reduce a la relación bien conocida

$$T' = \frac{E_e - E_g}{k_B \ln(P_g/P_e)}. \quad (6.2.7)$$

por lo que resulta una extensión natural la temperatura estándar.

Es posible mostrar la equivalencia de la expresión (6.2.6) con la obtenida en el capítulo anterior, Ec. (5.2.29). Para simplificar el análisis, consideremos el Hamiltoniano

$$H = \varepsilon |e\rangle\langle e| - \varepsilon |g\rangle\langle g|, \quad (6.2.8)$$

a partir del cual los términos en el numerador de la Ec. (6.2.6) son

$$\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \varepsilon [|\langle \psi_i | e \rangle|^2 - |\langle \psi_i | g \rangle|^2], \quad i = 1, 2. \quad (6.2.9)$$

Expandiendo el operador densidad en la base de energías

$$\rho = \frac{1}{2} [(1+w)|g\rangle\langle g| + (u-iv)|g\rangle\langle e| + (1-w)|e\rangle\langle e| + (u+iv)|e\rangle\langle g|], \quad (6.2.10)$$

y recordando la relación entre los autovalores de  $\rho$  y el módulo  $B$  del vector de Bloch

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(1 \pm B), \quad (6.2.11)$$

se obtiene

$$\begin{cases} |\langle \psi_1 | g \rangle|^2 - |\langle \psi_2 | g \rangle|^2 = \frac{w}{B} \\ |\langle \psi_1 | e \rangle|^2 - |\langle \psi_2 | e \rangle|^2 = -\frac{w}{B}. \end{cases} \quad (6.2.12)$$

Finalmente, a partir de las Ecs. (6.2.6), (6.2.9) y (6.2.12) encontramos la expresión

$$\mathcal{T} = \frac{\varepsilon w}{B \tanh^{-1}(B)}. \quad (6.2.13)$$

que resulta equivalente a la Ec. (5.2.29).

## 6.2.2. Existencia de estados de temperatura bien definida en sistemas de dimensión arbitraria

En esta subsección mostraremos que para sistemas de dimensión  $N > 2$  existe un conjunto de estados, que incluye los estados de equilibrio térmico, para los cuales el concepto de temperatura surge naturalmente. A partir de la Ec. (5.1.6), es sencillo verificar que

$$dS_{vN} = -k_B \sum_{j=1}^N \ln(\lambda_j) d\lambda_j, \quad (6.2.14)$$

mientras que el diferencial de calor, entendido desde el paradigma alternativo presentado en el capítulo anterior, está dado por la Ec. (5.1.7), que reiteramos para comodidad del lector:

$$\delta \mathcal{Q} = \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle d\lambda_j, \quad (6.2.15)$$

donde  $\{|\psi_j\rangle\}$  es la base natural del operador densidad, y  $H$  es el Hamiltoniano local. Luego, es fácil verificar que la Ec. (6.2.1) se satisface si existe  $\mathcal{T} \in \mathcal{R}$  tal que

$$\sum_{j=1}^N [\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle + k_B \mathcal{T} \ln(\lambda_j)] d\lambda_j = 0. \quad (6.2.16)$$

El requisito clave que imponemos es que la temperatura debe ser, como en el caso clásico, una *función de estado*. Eso significa que la ecuación (6.2.16) debe satisfacerse para cualquier conjunto de variaciones independientes de los autovalores. De lo contrario, sistemas que pasan por un estado particular pero sufriendo distintos procesos, tendrían asociados valores diferentes de temperatura. La condición  $\sum_{j=1}^N \lambda_j = 1$  impone un vínculo sobre dichas variaciones, de donde obtenemos que, para algún  $k$  arbitrario:

$$d\lambda_k = - \sum_{j \neq k} d\lambda_j, \quad (6.2.17)$$

por lo que finalmente, la condición (6.2.16) queda expresada como

$$\sum_{j \neq k}^N [\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle + k_B \mathcal{T} \ln(\lambda_j / \lambda_k)] d\lambda_j = 0. \quad (6.2.18)$$

Dado que ahora sí se cumple que las  $N - 1$  variaciones infinitesimales  $d\lambda_j$  son independientes, los coeficientes que figuran en la Eq. (6.2.18) deben anularse. Concluimos entonces que los estados de temperatura bien definida existirán si,  $\forall j, k, j', k'$  tales que  $j \neq k, j' \neq k'$ , se satisface la condición

$$\frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{k_B [\ln(\lambda_k) - \ln(\lambda_j)]} = \frac{\langle \psi_{j'} | H | \psi_{j'} \rangle - \langle \psi_{k'} | H | \psi_{k'} \rangle}{k_B [\ln(\lambda_{k'}) - \ln(\lambda_{j'})]}, \quad (6.2.19)$$

o si, equivalentemente, los  $N - 1$  puntos definidos por las coordenadas

$$(\ln(\lambda_j), \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle), \quad (6.2.20)$$

están alineados. En ese caso, cualquier pareja de autovectores del operador densidad con sus correspondientes autovalores, junto con el Hamiltoniano instantáneo, permiten calcular el valor de la temperatura del sistema:

$$\mathcal{T} = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{k_B \ln(\lambda_k / \lambda_j)}. \quad (6.2.21)$$

La Ec. (6.2.21) es idéntica a la expresión correspondiente al sistema de dos niveles, Ec. (6.2.6). En ese caso, la temperatura se encuentra siempre bien definida debido a la baja dimensionalidad del sistema, ya que dos puntos siempre están alineados. Sin embargo, si  $\dim(\mathcal{H}) \geq 3$ , la temperatura (en el sentido descrito) sólo existe para un conjunto reducido de estados del sistema. A partir de la Ec. (6.2.21) combinada con la condición de normalización, obtenemos

$$\lambda_j = \mathcal{Z}^{-1} e^{-\beta \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}, \quad (6.2.22)$$

donde  $\mathcal{Z}$  desempeña el papel de una función de partición para los autoestados de  $\rho$ :

$$\mathcal{Z} = \sum_{k=1}^N e^{-\beta \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}, \quad (6.2.23)$$

y  $\beta = (k_B \mathcal{T})^{-1}$ . Finalmente, los únicos estados de temperatura bien definida para el Hamiltoniano  $H$  adoptan la forma

$$\rho_{H,\beta} = \mathcal{Z}^{-1} \sum_j e^{-\beta \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} |\psi_j\rangle \langle \psi_j|. \quad (6.2.24)$$

Naturalmente, en el equilibrio térmico se tiene que

$$\rho_{H,\beta} = Z^{-1} \sum_j e^{-\beta E_j} |E_j\rangle \langle E_j|, \quad (6.2.25)$$

donde  $Z$  es la función de partición clásica, por lo que los estados de Gibbs son un caso particular de aquellos representados por la Ec. (6.2.24). Nótese también que, a partir de la Ec. (6.2.24), podemos interpretar los estados de temperatura bien definida como los estados térmicos asociados con un Hamiltoniano virtual  $H'$  que corresponde a la parte diagonal de  $H$  cuando es expresado en la base natural de  $\rho$ , es decir:

$$\rho_{H,\beta} = \frac{e^{-\beta H'}}{\text{tr}[e^{-\beta H'}]}, \quad (6.2.26)$$

donde  $H'$  es el resultado de aplicar el *mapa de desfase*  $\mathcal{D}(\bullet) = \sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \bullet |\psi_j\rangle \langle \psi_j|$  al Hamiltoniano real:

$$H' = \mathcal{D}(H) = \sum_j \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle |\psi_j\rangle \langle \psi_j|. \quad (6.2.27)$$

### 6.2.3. Otras cantidades termodinámicas

#### Calor específico

A continuación emplearemos la observación anterior para determinar el calor específico de un sistema que evoluciona transitando estados de temperatura bien definida. Como de costumbre, definimos el calor específico como la derivada de la energía con respecto a la temperatura, en un proceso sin trabajo efectuado, condición que en virtud de la Ec. (5.1.8), queda asegurada si los elementos de matriz  $\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle$  son constantes. Por lo tanto, definimos:

$$C_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial \mathcal{T}} \right|_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}, \quad (6.2.28)$$

expresión que en virtud de la Ec. (5.1.4), es equivalente a

$$C_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} = \sum_j \left. \frac{\partial \lambda_j}{\partial \mathcal{T}} \right|_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle. \quad (6.2.29)$$

Las derivadas parciales pueden obtenerse a partir de (6.2.22)

$$\left. \frac{\partial \lambda_j}{\partial \mathcal{T}} \right|_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} = \frac{1}{k_B \mathcal{T}^2} (\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle - E) \lambda_j, \quad (6.2.30)$$

por lo que a partir de las dos últimas ecuaciones obtenemos

$$C_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} = \frac{\sum_j \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle^2 \lambda_j - E^2}{k_B \mathcal{T}^2}. \quad (6.2.31)$$

Nótese que el primer término en el numerador de la ecuación anterior es el valor esperado del operador  $H'^2$ , y usando que los valores esperados de  $H$  y  $H'$  son iguales, finalmente obtenemos

$$C_{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle} = \frac{\langle H'^2 \rangle - \langle H' \rangle^2}{k_B \mathcal{T}^2} = \frac{(\Delta H')^2}{k_B \mathcal{T}^2}, \quad (6.2.32)$$

Tal como se esperaba, el calor específico del sistema original en un estado de temperatura bien definida es igual al del sistema gobernado por  $H'$  en un estado de equilibrio térmico, y resulta proporcional a la varianza de  $H'$ ,  $(\Delta H')^2$ .

#### Energía libre generalizada y trabajo en procesos isotérmicos

A partir de la discusión posterior a la Ec. (6.2.19) concluimos que los procesos isotérmicos verifican dos condiciones desde el punto de vista geométrico. En primer lugar, los puntos definidos en la Ec. (6.2.20) deben permanecer alineados para asegurar la existencia de la temperatura. Adicionalmente, la pendiente de dicha recta debe ser constante a medida que el estado evoluciona en el tiempo. Usando la Ec. (6.2.22), es fácil verificar que la ecuación de la recta que pasa por los puntos  $(\ln(\lambda_j), \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle)$  es:

$$y = -k_B \mathcal{T} x - k_B \mathcal{T} \ln(\mathcal{Z}), \quad (6.2.33)$$

donde  $-k_B \mathcal{T}$  es la pendiente (en este caso una constante), y

$$\mathcal{F} = -k_B \mathcal{T} \ln(\mathcal{Z}) \quad (6.2.34)$$



es la ordenada en el origen, que denotamos  $\mathcal{F}$  debido a su similaridad con la energía libre. En efecto, asumiendo un proceso infinitesimal a temperatura constante, el cambio de  $\mathcal{F}$  está dado por:

$$d\mathcal{F} = -k_B\mathcal{T}d\ln(\mathcal{Z}) = \sum_{j=1}^N \lambda_j d\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle = \delta\mathcal{W}, \quad (6.2.35)$$

coincidiendo, por lo tanto, con el trabajo efectuado por el sistema. Nótese que si el sistema evoluciona de forma tal que la recta permanece fija,  $\mathcal{F}$  será constante y el sistema no realizará trabajo. En otro caso, debe notarse que el trabajo puede evaluarse conociendo la evolución de un autoestado en particular de la matriz desnidad, con su correspondiente autovalor:

$$\delta\mathcal{W} = d\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle + k_B\mathcal{T}d\ln(\lambda_k). \quad (6.2.36)$$

#### 6.2.4. Formulación alternativa de la temperatura espectral

Finalmente, compararemos nuestra noción de temperatura con un concepto relacionado, la denominada *temperatura espectral* [152], el cual ha sido empleado para asignar una temperatura a sistemas fuera del equilibrio [153, 154, 155, 156, 157, 158, 159].

Para un sistema de  $N$  niveles no degenerado, la temperatura espectral  $T_s$  se define como

$$\frac{1}{k_B T_s} = \left(1 - \frac{P_1 + P_N}{2}\right)^{-1} \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{P_{j+1} + P_j}{2}\right] \frac{\ln(P_j/P_{j+1})}{E_{j+1} - E_j}, \quad (6.2.37)$$

donde  $E_j$  son las autoenergías, y  $P_j$  sus correspondientes probabilidades.

Puede mostrarse de forma sencilla que en equilibrio térmico esta expresión se reduce a la temperatura ordinaria, al igual que la temperatura obtenida en este trabajo. Adicionalmente, la temperatura espectral está definida para estados arbitrarios. Esto claramente no ocurre con aquella la temperatura dada por la Ec. (6.2.21), la cual existe sólomente para un conjunto especial de estados del sistema.

Sin embargo, el concepto de temperatura espectral adolece de un problema que puede evidenciarse ya en el caso más simple de un sistema de dos niveles, en el que la Ec. (6.2.37) se reduce a

$$T_s = \frac{E_2 - E_1}{k_B \ln(P_1/P_2)} \quad (6.2.38)$$

que coincide la Ec. (6.2.7), como era esperable. Sin embargo, en general dicha ecuación no vincula el cambio de entropía con el calor intercambiado, característica que sí posee la Ec. (6.2.1). Ya hemos visto que para un sistema de dos niveles la temperatura fuera del equilibrio está siempre definida y coincide con la Ec. (6.2.6). Por lo tanto es esperable que cualquier generalización del concepto de temperatura se reduzca a la Ec. (6.2.6) al considerar sistemas de dos niveles. Este argumento sugiere que al considerar sistemas en estados que no son estados térmicos de  $H'$ , si de todas formas inisistimos en caracterizar la evolución del sistema mediante una temperatura efectiva, debería considerarse la siguiente reformulación de la temperatura espectral:

$$\frac{1}{k_B \mathcal{T}} = \left(1 - \frac{\lambda_1 + \lambda_N}{2}\right)^{-1} \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{\lambda_{j+1} + \lambda_j}{2}\right] \frac{\ln(\lambda_j/\lambda_{j+1})}{H_{j+1j+1} - H_{jj}}, \quad (6.2.39)$$

donde  $H_{nn} = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle$ . Esta ecuación también proporciona resultados consistentes con la situación de equilibrio en cualquier dimensión, y adicionalmente se reduce a la temperatura obtenida en este trabajo al considerar sistemas de dos niveles.

## 6.2.5. Ejemplo

Consideremos el caso de una caminata cuántica en la línea, en tiempo discreto y con tres estados de quiralidad [160]. La temperatura de este sistema ha sido estudiada recientemente en la Ref. [161].

En este caso el sistema evoluciona en el espacio de Hilbert compuesto  $\mathcal{H}_E \otimes \mathcal{H}_S$ , donde  $\mathcal{H}_n$  es el espacio de posiciones, generado por la base  $\{|n\rangle\}$ , y  $\mathcal{H}_S$  es el espacio de quiralidad (que en este caso posee dimensión 3), generado por los kets  $|R\rangle$ ,  $|L\rangle$ , y  $|N\rangle$ , asociados respectivamente con pasos hacia la derecha, izquierda, o permanecer en el lugar.

Consideraremos la dinámica producida por las sucesivas aplicaciones del operador

$$U = \mathcal{S}(\mathbb{I} \otimes G), \quad (6.2.40)$$

donde  $G$  es la *moneda de Grover*,

$$G = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & 2 \\ 2 & 2 & -1 \end{pmatrix}, \quad (6.2.41)$$

$\mathcal{S}$  es el *shift operator*:

$$\mathcal{S} = \sum_n |n+1\rangle\langle n| \otimes |R\rangle\langle R| + |n-1\rangle\langle n| \otimes |L\rangle\langle L| + |n\rangle\langle n| \otimes |N\rangle\langle N|, \quad (6.2.42)$$

e  $\mathbb{I}$  es el operador identidad en  $\mathcal{H}_E$ . Entonces, el estado global al tiempo  $t$  está dado por

$$|\psi(t)\rangle = U^t |\psi(0)\rangle, \quad (6.2.43)$$

donde  $|\psi(0)\rangle$  puede ser escrito como

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n |n\rangle \otimes [a_n(0)|R\rangle + b_n(0)|N\rangle + c_n(0)|L\rangle], \quad (6.2.44)$$

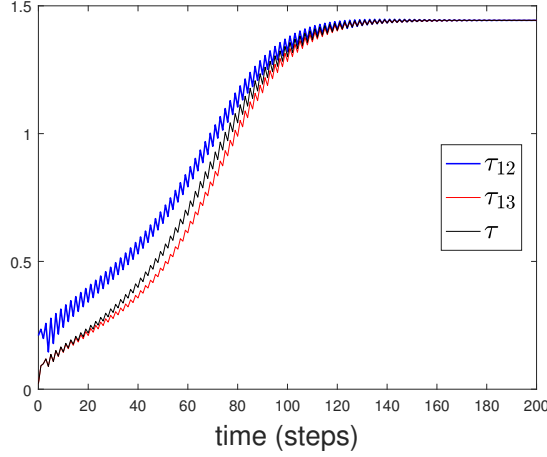
con  $a_n(0)$ ,  $b_n(0)$  y  $c_n(0)$  satisfaciendo la condición de normalización:

$$\sum_n (|a_n(0)|^2 + |b_n(0)|^2 + |c_n(0)|^2) = 1.$$

Como de costumbre, nos enfocaremos en los grados de libertad de quiralidad, considerando la moneda como un sistema de 3 niveles en interacción con un ambiente grande, representado por el espacio de posiciones  $\mathcal{H}_E$ . Con el objetivo de asegurar que el ambiente es efectivamente grande, nos restringiremos a distribuciones Gaussianas en el espacio de posiciones con valores grandes de  $\sigma$ :

$$\begin{cases} a_n(0) = c_n(0) = \frac{e^{-\frac{n^2}{4\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} a_0 \\ b_n(0) = \frac{e^{-\frac{n^2}{4\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} b_0 \end{cases} \quad (6.2.45)$$

donde, por conveniencia, hemos colocado iguales amplitudes iniciales a los estados  $|R\rangle$  y  $|L\rangle$ . De modo similar a lo que ocurrió en la caminata cuántica con dos estados de espín previamente estudiada, la evolución de la moneda consta de una parte unitaria descrita por un Hamiltoniano efectivo que puede elegirse proporcional a  $G$ , sumada a una contribución disipativa debido a



**Figura 6.1:**  $T_{12}$  (azul),  $T_{13}$  (rojo, línea fina), y  $\tau$  (temperatura espectral) (negro, línea gruesa). El estado inicial es un estado producto en el que el caminante posee distribución Gaussiana alrededor del origen con  $\sigma = 15$ , y la moneda se encuentra en el estado  $\frac{1}{\sqrt{3}}(1, -1, 1)$ .

la interacción con el ambiente. En particular, en el régimen asintótico la moneda alcanza un estado de equilibrio caracterizado por la siguiente matrix densidad:

$$\rho_S^\infty = \begin{pmatrix} 1/3 & x & x \\ x & 1/3 & x \\ x & x & 1/3 \end{pmatrix}, \quad (6.2.46)$$

donde  $x$  depende del estado inicial y satisface la condición  $-1/6 < x < 1/3$ . Por otro lado, un cálculo simple similar al efectuado en la Sección (4.6.2) muestra que los estados de Gibbs asociados al Hamiltoniano  $G$  a temperatura inversa  $\beta$  (es decir, las densidades del tipo  $e^{-\beta G}/\text{tr}[e^{-\beta G}]$ , poseen exactamente la forma de la Ec. (6.2.46), con

$$x = -\frac{2 \sinh \beta}{3[3 \cosh \beta + \sinh \beta]}. \quad (6.2.47)$$

Por lo tanto, podemos considerar al estado de equilibrio como un estado de Gibbs a temperatura  $T_{eq}$  tal que

$$\frac{1}{k_B T_{eq}} = -\ln \left( \sqrt{\frac{1+6x}{1-3x}} \right). \quad (6.2.48)$$

Con respecto a la situación fuera del equilibrio, es claro que si consideramos las cantidades:

$$\mathcal{T}_{12} = \frac{\langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle}{k_B \ln(\lambda_1/\lambda_2)}; \quad \mathcal{T}_{13} = \frac{\langle \psi_3 | H | \psi_3 \rangle - \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle}{k_B \ln(\lambda_1/\lambda_3)}, \quad (6.2.49)$$

la temperatura del sistema se encontrará bien definida cuando  $\mathcal{T}_{12} = \mathcal{T}_{13}$ . En la Fig. (6.1) podemos apreciar que ambas cantidades se igualan y comienzan a oscilar juntas aproximadamente en el instante  $t \approx 110$ , antes de alcanzarse el equilibrio. Esto sugiere la posibilidad de que la termalización interna, es decir, el cumplimiento de la condición dada por la Ec. (6.2.19), podría ser un paso previo al equilibrio. La veracidad de esta conjetura debería ser objeto de estudios posteriores.

En la Fig. (6.1) también representamos nuestra propuesta para la temperatura espectral  $\tau$ . El valor asintótico de la temperatura puede obtenerse directamente a partir de la Ec. (6.2.48)

(para el estado inicial considerado se tiene que  $x \simeq -0,1112$ , de donde se obtiene que  $k_B T_{eq} = 1,4418$ .)

# Capítulo 7

## Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo ha sido analizar la evolución de los sistemas cuánticos desde una perspectiva termodinámica, enfocándonos particularmente en el problema de la correcta identificación de las cantidades más adecuadas para realizar ese tipo de descripción. Por razones de simplicidad, y debido su relevancia para el desarrollo de nuevas tecnologías, comenzamos restringiendo nuestra atención a los sistemas de dos niveles, aprovechando que los procesos que sufren estos sistemas pueden ser visualizados geoméricamente de forma sencilla por medio de la representación en la esfera de Bloch.

Siguiendo esta filosofía, en el Cap. IV profundizamos en el análisis de las implicancias de las definiciones usuales de calor y trabajo en mecánica cuántica, marco teórico que denominamos *paradigma estándar*. En particular, mostramos que la aplicación de la definición usual de temperatura en el contexto de dicho paradigma conduce a una expresión para la temperatura de un qubit que, para el caso de los modelos analizados, y en ausencia de correlaciones iniciales, se comporta de forma análoga a la temperatura clásica: aumenta cuando el sistema recibe calor del ambiente, disminuye al ceder calor, y se mantiene esencialmente constante si el sistema parte de un estado fuera del equilibrio que posee una temperatura igual a la del ambiente. Adicionalmente, esta noción de temperatura permitió clasificar la entropía generada en sus contribuciones intrínseca (vinculada a irreversibilidades internas), y de frontera (asociada al flujo irreversible de calor), de forma análoga a lo que ocurre con los sistemas clásicos. Desde el punto de vista de la teoría de la información, la entropía generada total durante un proceso en un sistema de dos qubits fue identificada como la variación de la información mutua entre las componentes del sistema, representando entonces una medida de las correlaciones totales creadas durante el proceso. Por otro lado, también mostramos que la generación intrínseca de entropía es proporcional a la pérdida de coherencia del qubit en la base de energías. De este modo, los procesos de decoherencia pueden entenderse como procesos irreversibles desde el punto de vista termodinámico, ya que implican una generación de entropía.

A modo de ejemplo, realizamos el estudio de una caminata cuántica en la línea con dos estados de espín. La idea básica fue considerar los grados de libertad de quiralidad como un qubit que alcanza el equilibrio debido a la interacción con el ambiente, compuesto por los grados de libertad de posición. Para enfatizar el rol de las posiciones como un baño térmico, sólo consideramos situaciones en las que el espacio de posiciones posee una alta ocupación en el instante inicial. Luego de identificar el Hamiltoniano local, observamos que ocurren pequeñas variaciones en su valor esperado, hecho que, en virtud del carácter independiente del tiempo de dicho operador, sólo puede ser interpretado como calor intercambiado con la malla. Esto podría implicar que, por ejemplo, en las implementaciones ópticas de la caminata, exista un intercambio energético entre el fotón y los dispositivos ópticos. A su vez, mostramos que la consideración

de este flujo de calor resulta ser, en última instancia, fundamental para el cumplimiento de la segunda ley.

A pesar del interés que pueden presentar los resultados anteriores, el paradigma estándar posee algunos puntos débiles. Particularmente, observamos que el trabajo realizado, al ser calculado dentro de dicho paradigma, resulta independiente de la evolución de la coherencia del sistema durante el proceso. Este aspecto resulta contraintuitivo, ya que la coherencia entre los autoestados de energía ha demostrado ser un insumo útil para mejorar la eficiencia obtenida en diversas tareas. Ésta y otras flaquezas de dicha formulación han conducido al surgimiento de algunas propuestas alternativas. Al estudio de una de estas propuestas está dedicado el resto del trabajo.

Específicamente, la observación de que la entropía de un sistema de dos niveles depende exclusivamente del módulo del vector de Bloch permite realizar una partición alternativa del cambio energético en calor y trabajo, idea que fue explorada en el Cap. 5. Esta propuesta alternativa logra reproducir todos los resultados clásicos cuando los estados considerados son incoherentes, y, adicionalmente, presenta algunas ventajas respecto al paradigma estándar (con cuyas predicciones coincide en aquel límite).

En primer lugar, el concepto alternativo de calor se encuentra más próximo a la visión clásica, ya que corresponde al cambio energético que produce una variación de entropía en el sistema. Este es exactamente el punto de vista adoptado por Clausius al definir entropía, pero aplicado en sentido inverso: en este caso la entropía precede lógicamente al calor en la formulación de la teoría.

Con respecto al trabajo, en la formulación alternativa dicho concepto consta de dos contribuciones: la usual, asociada a las variaciones en el Hamiltoniano, y un término adicional vinculado a la evolución de los autovectores del operador densidad. La existencia de esta segunda contribución permite la realización de trabajo incluso en situaciones en las que el Hamiltoniano local es constante, resolviendo de este modo uno de los aspectos contraintuitivos de la formulación estándar. Adicionalmente, mostramos que este nuevo término en la expresión del trabajo corresponde al trabajo rotacional que debe efectuar el ambiente para rotar el vector de Bloch (el cual desempeña el rol de un momento magnético microscópico), en presencia de un campo externo. Dado que desde el punto de vista clásico la variación de energía potencial de un dipolo al modificar su orientación respecto al campo externo es interpretada como trabajo, consideramos que este resultado representa un fuerte argumento a favor de la adopción del paradigma alternativo.

Debe notarse también que, a diferencia de lo que ocurría en la formulación estándar, la nueva expresión para el trabajo subraya la importancia de la coherencia como un recurso útil desde el punto de vista energético, ya que la contribución adicional al trabajo total sólo está presente si existe coherencia en el estado inicial. En el paradigma original, la pérdida de coherencia había sido vinculada con la producción de entropía, que representa una medida del trabajo perdido debido a la existencia de irreversibilidades. Sin embargo, en el nuevo paradigma la producción intrínseca de entropía es cero, por lo que la posibilidad de extraer trabajo a partir de la coherencia se puede considerar como una consecuencia de este hecho. En particular, el análisis de un proceso de *pure dephasing* desde el paradigma alternativo permite entender de un modo novedoso por qué la capacidad de realizar trabajo decrece a medida que el sistema evoluciona hacia un estado de equilibrio.

Una predicción destacable vinculada al aspecto anterior es el hecho de que, desde el punto de vista del paradigma alternativo, los procesos de termalización ya no pueden ser entendidos exclusivamente como procesos de intercambio de calor. Como en la situación de equilibrio el

vector de Bloch es paralelo al campo efectivo, por regla general  $\vec{B}$  deberá rotar para alcanzar dicho estado, lo que implica cierta cantidad de trabajo involucrado. Esto puede entenderse recordando que, clásicamente, la noción de calor surge de la imposibilidad de acceder a los grados de libertad microscópicos del sistema. Es razonable entonces pensar que, en ausencia de esa limitación, muchos procesos de intercambio de energía podrían ser descritos exclusivamente en términos del concepto de trabajo. El calor, tal como fue definido en el paradigma alternativo, tiene que ver con una inaccesibilidad más fundamental: el hecho de que los sistemas abiertos típicamente se encuentran en estados mezclados, y que, por lo tanto, poseen entropía no nula.

Un aspecto contrario a la intuición del paradigma estándar que no es resuelto por la nueva propuesta tiene que ver con el hecho de que, dado que se definen utilizando variables locales, el calor y el trabajo no pueden considerarse flujos de energía en sentido estricto. Típicamente, el calor liberado por una componente de un sistema bipartito puede ser diferente del calor absorbido por la otra componente. Quizás estos conceptos se puedan definir de forma inequívoca y respetando todos los requisitos intuitivos sólo en situaciones particulares en las que el sistema de interés interactúa con sistemas que, por construcción, solo pueden intercambiar, o bien calor, o bien trabajo.

Finalmente, en el Cap. 6 presentamos algunos resultados preliminares sobre la termodinámica en sistemas de dimensión arbitraria, tomando como punto de partida la aceptación del paradigma alternativo. En primer lugar, analizamos el concepto de trabajo y su derivada temporal, la potencia mecánica, mostrando que la misma puede expresarse como el valor esperado de un operador Hermítico, por lo que es plausible de ser interpretada como un observable cuántico. A su vez, mostramos que dicho observable resulta ser el conmutador entre el Hamiltoniano local del sistema, y el Hamiltoniano virtual que genera la rotación de los autovectores del operador densidad en la dinámica real (abierta). De este modo, la potencia efectuada dependerá del grado de desvío que presenta la evolución de los autovectores de la matriz densidad en relación a su evolución unitaria, desvío cuantificado por el valor esperado del conmutador de ambos operadores en cada instante (el cual, por cierto, es proporcional al producto mínimo de las incertidumbres en la medición simultánea de ambos operadores). Para el caso particular de un sistema de dos niveles, este resultado se reduce al producto escalar entre el torque efectivo y la velocidad angular del vector de Bloch, resultado consistente con el obtenido en el Cap. 5. Actualmente nos encontramos explorando la posibilidad de interpretar la potencia mecánica como un trabajo rotacional en el espacio de Hilbert, analizando el problema desde la perspectiva de las álgebras de Clifford.

Por último, hemos explorado uno de los posibles caminos hacia la formulación del concepto de temperatura en sistemas de dimensión arbitraria. Los supuestos básicos adoptados fueron: 1) que la entropía de von Neumann es una extensión válida del concepto clásico de entropía para sistemas cuánticos, 2) que el calor es la parte del cambio de energía que produce un cambio de entropía, y 3) que la temperatura es una función del estado, o sea, de la densidad reducida del sistema. Hemos mostrado que estas hipótesis son consistentes sólo para un conjunto especial de estados cuánticos, que pueden ser interpretados como los estados térmicos de la parte diagonal del Hamiltoniano local, cuando este es expresado en la base propia del operador densidad. Este resultado confirma nuestra intuición acerca de la imposibilidad de caracterizar sistemas en estados arbitrarios mediante una temperatura, y permite identificar aquellos estados para los cuales la temperatura se encuentra bien definida. Sorprendentemente, el conjunto de dichos estados incluye no sólo los estados clásicos de equilibrio térmico (estados de Gibbs), sino también otros estados que presentan coherencia en la base de energías, por lo que son verdaderamente de naturaleza cuántica. La estructura matemática de los estados de temperatura bien definida permite obtener expresiones familiares para cantidades tales como la capacidad calorífica, la energía libre, y la relación de esta última con el trabajo realizado en

un proceso isotérmico.

Para situaciones en las que la temperatura no se encuentra definida, proponemos una definición alternativa de temperatura espectral para caracterizar el estado de no equilibrio. En su formulación original, el término *spectral* se refiere a las posibles energías del sistema, y la temperatura queda expresada en términos de dicho espectro y sus probabilidades, es decir, de los elementos diagonales de la matriz de densidad (expresada en la base de energías). Sin embargo, nuestra expresión para la temperatura de un sistema de dos niveles sugiere que es conveniente, en lugar de emplear dicha base, trabajar en la base propia del operador densidad. En consecuencia, en lugar de los parámetros que figuran en la formulación original, proponemos utilizar el espectro de la matriz de densidad y los elementos diagonales del Hamiltoniano en la base propia del operador densidad en la definición de temperatura espectral.

Finalmente, en el ejemplo particular estudiado, notamos que la temperatura del sistema pasa a encontrarse bien definida antes de que el equilibrio térmico sea alcanzado. La ubicuidad de tal comportamiento, así como la posible vinculación entre esta temperatura y las leyes de la termodinámica, son aspectos que deben ser objeto de estudios posteriores.



# Bibliografía

- [1] A. Einstein, *Autobiographical notes*, in Albert Einstein, *PhilosopherScientist*, edited by Paul Schilpp Library of Living Philosophers (Evanston, IL, 1949)
- [2] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation* (Dover, New York, 1991). Translated from Vorlesungen "über die Theorie der W"armestrahlung (Blakiston, 1914).
- [3] A. Einstein, *Annalen der physik* **322**(6):132–148 (1905).
- [4] G.E. Moore, *Electronics* **38**, 114–117 (1965).
- [5] G. E. Moore, *IEDM Tech. Digest* 11–13 (1975).
- [6] M. M. Waldrop, *Nature* **530**, 144–147 (2016).
- [7] R. Feynman, *Internat. J. Theoret. Phys.* **21**, pp. 467–488 (1982).
- [8] R. Kosloff, *Entropy* **15**, 2100 (2013).
- [9] A. S. Eddington, *The Nature of the Physical World* (London, 1929).
- [10] J. Loschmidt, *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math, Naturwiss. Classe 73*, pp 128-142 (1876).
- [11] L. Boltzmann, *On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium*, *Sitzungberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissen Classe. Abt. II, LXXVI 1877*, pp 373-435 (Wien. Ber. 1877, 76:373-435).
- [12] P. M. C. Dias, P. M. C., *Archive for History of Exact Sciences* **46** , 341–366 (1994).
- [13] M. J. Oliveira, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **42**, e20200210 (2020).
- [14] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics. Second edition* (Cambridge University Press, 1952).
- [15] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss, *Phys. Rev. Lett.* **71**:2401 (1993).
- [16] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **74**:2694 (1995).
- [17] J. Kurchan, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**:3719 (1998).
- [18] J. L. Lebowitz and H. Spohn. *J. Stat. Phys.*, **95**:333 (1999).
- [19] D. J. Evans and D. J. Searles, *Phys. Rev. E* **50**, 1645 (1994).

- [20] G. E. Crooks, Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999).
- [21] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, C. Bustamante, Nature **437**, 231 (2005).
- [22] C. Jarzynski. Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [23] C. Jarzynski. Phys. Rev. E **56**, 5018 (1997).
- [24] U. Seifert, Rep. Prog. Phys. **75**, 126001 (2012).
- [25] J. Millen and A. Xuereb, New J. Phys. **18**, 011002 (2016).
- [26] P. Bocchieri and A. Loinger, Phys. Rev. **111**, 668 (1958).
- [27] C. Gogolin and J. Eisert, Rep. Prog. Phys. **79**, 056001 (2016).
- [28] S. Goldstein, J. Lebowitz, R. Tumulka and N. Zanghì 2006 Phys. Rev. Lett. **96**, 50403 (2006).
- [29] S. Popescu, A. Short, A. Winter, Nature Physics **2**, 754 -758 (2006).
- [30] N. Linden, S. Popescu, A. Short, and A. Winter, Phys. Rev. E **79**, 061103 (2009).
- [31] J. C. Maxwell, Letter to P. G. Tait, 11 December 1867 in Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait, C. G. Knott (ed.) (Cambridge University Press, London, p.213, 1911).
- [32] P. Ehrenfest, T. Ehrenfest, *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics* (Leipzig, 1912; New York: Dover, 1990).
- [33] L. Szilard, L. D. Über, Zeitschrift für Physik **53**, 840–856 (1929).
- [34] C. E. Shannon, *The mathematical theory of communication*, ed. by C. E. Shannon and W. Weaver (Univ. of Illinois Press, 1949).
- [35] J. von Neumann (1932), *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton: Princeton University Press, 1955).
- [36] L. Brillouin, Journal of Applied Physics **22**, 334—337 (1951).
- [37] L. Brillouin, Journal of Applied Physics **24**, 1152—1163 (1953).
- [38] R. Landauer. Irreversibility and heat generation in the computing process. IBM J. Res. Dev. **5**, 183 (1961).
- [39] C. H. Bennett, International Journal of Theoretical Physics **21**, 905—940 (1982).
- [40] C. H. Bennett, , Scientific American **257**, 108—116 (1987).
- [41] A. Bérut et al. Nature **483**, 187-189 (2012).
- [42] J. Goold, M. Paternostro and K. Modi 2015 Phys. Rev. Lett. **114**, 060602 (2015).
- [43] S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, and M. Sano, Nature Phys. **6**:988 (2010).
- [44] J. M.R. Parrondo, J. M. Horowitz and T. Sagawa, *Nature Physics* **11**, 131 (2015).
- [45] J. Goold, M. Huber, A. Riera, L. del Rio, and P. Skrzypczyk, J. Phys. A: Math. Theor. **49**, 143001 (2016).

- [46] R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki, and K. Horodecki, *Reviews of Modern Physics* **81**, 865 (2009).
- [47] A. Winter and D. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 120404 (2016).
- [48] R. Gallego and L. Aolita, *Phys. Rev. X* **5**, 041008 (2015).
- [49] K.-D. Wu, T. V. Kondra, S. Rana, C. M. Scandolo, G.-Y. Xiang, C.-F. Li, G.-C. Guo, and A. Streltsov, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 090401 (2021).
- [50] D. Janzing, P. Wocjan, R. Zeier, R. Geiss, and T. Beth, *International Journal of Theoretical Physics* **39** (12), 2717 (2000).
- [51] F. Brandao, M. Horodecki, J. Oppenheim, J. M. Renes and R. W. Spekkens, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 250404 (2013).
- [52] F. Brandão, M. Horodecki, N. Ng, J. Oppenheim, and S. Wehner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **11**, 3275–3279 (2015).
- [53] L. Masanes, J. Oppenheim, *Nat. Commun.* **8**, 14538 (2017).
- [54] E. Chitambar and G. Gour, *Rev. Mod. Phys.* **91**, 025001 (2019).
- [55] R. Alicki, *J. Phys. A: Math. Gen.* **12**, L103 (1979).
- [56] B. Ahmadi, S. Salimi, and A. S. Khorashadl, arXiv:1912.01983 [quant-ph].
- [57] S. Alipour, A. Chenu, A. T. Rezakhani, and A. del Campo, arXiv:1912.01939 [quant-ph].
- [58] D. Griffiths, *Introduction to Elementary Particles*. (Wiley, 2008).
- [59] John von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Translated by R. T. Beyer, (Princeton University Press, Princeton, 1955).
- [60] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford, 1930).
- [61] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *Quantum Mechanics, The Feynman Lectures on Physics, Vol. 3* (Reading, MA: Addison-Wesley, 1965).
- [62] C.J. Davisson and L.H. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- [63] E. Schrödinger, *Physical Review* **28** (6): 1049–1070 (1926).
- [64] Meng-Jun Hu, Xiao-Min Hu, and Yong-Sheng Zhang, *Quantum Studies: Mathematics and Foundations* **4**, 243–249 (2017).
- [65] M. Born, *Zeitschrift für Physik (in German)* **37** (1926).
- [66] M. Schlosshauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 1267 (2004).
- [67] W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003).
- [68] M.A. Nielsen, I.L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [69] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777–780, (1935).
- [70] J. S. Bell, *Physics* **1**, 195–200 (1964).

- [71] A. Aspect, *Nature* **398**, 189–90 (1999).
- [72] P. Shor, *SIAM J. Comput.* **26**, 1484-1509, (1997).
- [73] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1895–1899 (1993).
- [74] D. Bouwmeester et al, *Nature* **390**, 575–579. (1997).
- [75] Ji-Gang Ren et al, *Nature* **549**, 70–73 (2017).
- [76] G. Francica, J. Goold, and F. Plastina, *Phys. Rev.* **E 99**, 042105 (2019).
- [77] T. Baumgratz, M. Cramer, and M. B. Plenio, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 140401 (2014).
- [78] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* (in German) **43** (3–4): 172–198 (1927).
- [79] K. Kraus, *States, effects and operations, fundamental notions of quantum theory* (Springer, 1983).
- [80] G. Lindblad, *Comm. Math. Phys.* **48**, 119–130 (1976).
- [81] D. Manzano, *AIP Advances* **10**, 025106 (2020).
- [82] R.E. Sonntag, C. Borgnakke and G.J. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics* (John Wiley, New York, 2003).
- [83] Y.A. Cengel, and M.A. Boles, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 4th edition, 1056 pp. (McGraw-Hill, New York, 2001).
- [84] M.W. Zemansky and R.H. Dittman, *Heat and Thermodynamics* (McGraw-Hill, Auckland, 1997).
- [85] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley, New York, 1985).
- [86] R.K. Pathria, *Statistical mechanics* (Oxford University press, Oxford, 1996).
- [87] R. Clausius, *The Mechanical Theory of Heat, with Its Applications to the Steam-Engine and to the Physical Properties of Bodies* (John van Voorst: London, UK, 1867)
- [88] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics*, Translated by A. Ogg from the seventh German edition (New York: Dover, 1945).
- [89] M. H. Ahmadi, M. Alhuyi Nazari, M. Sadeghzadeh, F. Pourfayaz, M. Ghazvini, T. Ming, et al., *Energy Sci. Eng.* **7**:30–65 (2019).
- [90] C. M. Bender, D. C. Brody, and B. K. Meister, *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 4427 (2000).
- [91] R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff, *Phys. Rev. X* **5**, 031044 (2015).
- [92] M. N. Bera, A. Riera, M. Lewenstein, and A. Winter, *Nature Commun.* **8**, 2180 (2017).
- [93] M Horodecki, J Oppenheim, *Nat. Commun.* **4**, 2059 (2013).
- [94] J. von Neumann, *Thermodynamik quantummechanischer Gesamtheiten*, *Gött. Nach.* **1**, 273-291 (1927).

- [95] E. T. Jaynes, *Physical Review* **106**(4), 620–630 (1957).
- [96] G. Myhr. Measures of entanglement in quantum mechanics. Master’s thesis, NTNU, 2004.
- [97] O. Dahlsten, R. Renner, E. Rieper, V. Vedral, *New J. Phys.* **13**, 053015, (2011).
- [98] S. Deffner and E. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 140404 (2011).
- [99] M. Esposito, K. Lindenberg and C. Van den Broeck, *New J. Phys.* **12**, 013013 (2010).
- [100] H. Breuer, F. Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [101] A. Vallejo, A. Romanelli, R. Donangelo, *Phys. Rev. A* **98**, 032319 (2018).
- [102] A. Vallejo, A. Romanelli, R. Donangelo, R. Portugal, *Phys. Rev. A* **99**, 032319 (2019).
- [103] A. Vallejo, A. Romanelli and R. Donangelo, *Phys. Rev. E* **101**, 042132 (2020).
- [104] S. R. A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics* (Springer, New York, 2001).
- [105] E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **81**, 279 (1951).
- [106] J. Poulter, *Phys. Rev. E* **93**, 032149 (2016).
- [107] D. Frenkel and P. B. Warren, *Am. J. Phys.* **83**, 163 (2015).
- [108] J.-S. Wang, R. H. Swendsen, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **453** 24 – 34 (2016).
- [109] S. Iubini, R. Franzosi, R. Livi, G. Oppo and A. Politi, *New J. Phys.* **15**, 023032 (2013).
- [110] E. Abraham and O. Penrose, *Phys. Rev. E* **95** (2017).
- [111] Braun, S., J. P. Ronzheimer, M. Schreiber, S. S. Hodgman, T. Rom, I. Bloch, and U. Schneider, *Science* **339**, 52 (2013).
- [112] P. Ehrlich, *Synthese* **50**, 233-277 (1982).
- [113] H. T. Quan, Y.-x. Liu, C. P. Sun, and F. Nori, *Phys. Rev. E* **76**, 031105 (2007).
- [114] J.Q. Liao, H. Dong, and C. P. Sun, *Phys. Rev. A* **81**, 052121 (2010).
- [115] S.-Y. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **65**, 970 (2014).
- [116] S. Mahdavifar and A. Akbari, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024710 (2008).
- [117] G. Vitagliano, C. Klöckl, M. Huber and N. Friis, Trade-off between work and correlations in quantum thermodynamics. in *Thermodynamics in the Quantum Regime* (eds Binder, F. et al.). *Fundamental Theories of Physics* Vol. 195 (Springer, Cham, 2019).
- [118] M. Partovi, *Phys. Rev. E* **77**, 021110 (2008).
- [119] D. Jennings and T. Rudolph, *Phys. Rev. E* **81**, 061130 (2010).
- [120] K. Micadei, J. P. S. Peterson, A. M. Souza, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, G. T. Landi, T. B. Batalhao, R. M. Serra, and E. Lutz, *Nat. Comm.* **10**, 2456 (2019).
- [121] C. L. Latune, I. Sinayskiy, and F. Petruccione, arXiv:1907.10615 [quant-ph](2019).

- [122] P. Skrzypczyk, A. Short and J. Popescu, *Nat. Commun.* **5**, 4185 (2014).
- [123] S. Alipour, F. Benatti, F. Bakhshinezhad, M. Afsary, S. Marcantoni, and A. T. Rezakhani *Sci. Rep.* **6**, 35568 (2016).
- [124] J. P. Santos, L.C., Céleri, G.T. Landi and M. Paternostro, arXiv:1707.08946 [quant-ph (2017).
- [125] G. Manzano, F. Plastina, and R. Zambrini, arXiv:1805.08184 (2018).
- [126] E.T. Jaynes and F.W. Cummings, *Procc. IEEE* **51**, 89 (1963).
- [127] S. Shresta, C. Anastopoulos, A. Dragulescu, and B. L. Hu, *Phys. Rev. A* **71**, 022109 (2005).
- [128] B. C Travaglione and G. J Milburn, *Phys. Rev. A*, **65**, 032310 (2002).
- [129] A. Nayak, A. Vishvanath, quant-ph/0010117, (2000).
- [130] I. Carneiro, M. Loo, X. Xu, M. Girerd, V. M. Kendon, and P. L. Knight, *New J. Phys.* **7**, 56 (2005).
- [131] G. Abal, R. Siri, A. Romanelli, and R. Donangelo, *Phys. Rev. A* **73**, 042302, 069905(E) (2006).
- [132] M. Annabestani, M. R. Abolhasani and, G. Abal, *J. Phys. A: Math. Theor.* **43**, 075301 (2010).
- [133] Y. Omar, N. Paunkovic, L. Sheridan, and S. Bose, *Phys. Rev. A* **74**, 042304 (2006)
- [134] P. K. Pathak, and G. S. Agarwal, *Phys. Rev. A* **75**, 032351 (2007)
- [135] C. Liu, and N. Petulante, *Phys. Rev. A* **79**, 032312 (2009).
- [136] S. E. Venegas-Andraca, J.L. Ball, K. Burnett, and S. Bose, *New J. Phys.* **7**, 221 (2005).
- [137] A. C. Orthey, E. P. M. Amorim, *Quantum Inf. Process.* **16**, 224 (2017).
- [138] W.-W Zhang, S. K. Goyal, F. Gao, B. C. Sanders and C. Simon, *New J. Phys.* **18**, 093025 (2016).
- [139] A. Vallejo, A. Romanelli, R. DOnangelo, *Phys. Rev. E* **103**, 042105 (2021)
- [140] S. Su, J. Chen, Y. Ma, J. Chen, and C. Sun, *Chin. Phys. B* **27**, 060502 (2018).
- [141] M. O. Scully, M. S. Zubairy, G. S. Agarwal, and H. Walther, *Science* **299**, 862 (2003).
- [142] K. Korzekwa, M. Lostaglio, J. Oppenheim, and D. Jennings, *New J. Phys.* **18** (2), 023045 (2016).
- [143] A. Tuncer and O. Müstecaphoglu, *Turk. J. Phys.* **44**, 404 (2020).
- [144] P. Abiuso, H. J. D. Miller, M. Perarnau-Llobet, and M. Scandi, *Entropy* **22**, 1076 (2020).
- [145] J. P. S. Peterson, R. S. Sarthour, A. M. Souza, I. S. Oliveira, J. Goold, K. Modi, D. O. Soares Pinto, and L. C. Céleri, *Proc. Royal Soc. A*, **472**(2188) 2016.
- [146] L. Jakóbczyk, A. Jamróz, *Phys. Lett. A* **318**, 318 (2003).

- [147] A. Vallejo, A. Romanelli, R. Donangelo, *en proceso*
- [148] J. Preskill, *Quantum Information and Computation* (Lecture Notes for Physics 229, California Institute of Technology, 1998).
- [149] S. K. Goyal, B. N. Simon, R. Singh, and S. Simon, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **49**, 16 165203 (2016).
- [150] D. Lauvergnat, S. Blasco, X. Chapuisat, and A. Nauts, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 204103 (2007).
- [151] Y. H. Ma, H. Dong, H.T. Quan, and C. P. Sun, *Fundamental Research* **1**(1) (2021).
- [152] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, *Quantum Thermodynamics: The Emergence of Thermodynamical Behavior within Composite Quantum System*. Lecture Notes in Physics Vol. 657, (Springer, Berlin, 2004).
- [153] M. Hartmann, J. Gemmer, G. Mahler, and O. Hess, *Europhys. Lett.* **65**, 613 (2004).
- [154] M. Hartmann and G. Mahler, *Europhys. Lett.* **70**, 579 (2005).
- [155] J. Cai, S. Popescu, and H.J. Briegel, *Phys. Rev. E* **82**, 021921 (2010).
- [156] S. Lin and Z. Song, *J. Phys. A* **49**, 475301 (2016).
- [157] S. Bhattacharya, S. Roy, in: Ntalianis K., Croitoru A. (eds), *Applied Physics, System Science and Computers, APSAC 2017, Lecture Notes in Electrical Engineering*, **428** (Springer, Cham, 2018).
- [158] M. Walschaers, *Quantum Effects in Biological Systems. In: Statistical Benchmarks for Quantum Transport in Complex Systems. Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research)* (Springer, Cham, 2018).
- [159] L. Seveso and M. G. A. Paris, *Phys. Rev. A* **97**, 032129 (2018).
- [160] N. Inui, N. Konno, and E. Segawa, *Phys. Rev. E* **72**, 056112 (2005).
- [161] L. T. Tude and M. C. de Oliveira, arXiv:2012.07904 (2020).