

专题: 兰州大学物理系 (学院) 建立 80 周年

量子热力学及其在量子能源器件中的应用*

白思远 吴威 安钧鸿†

(兰州大学物理科学与技术学院, 国家自然科学基金委兰州理论物理中心, 甘肃省理论物理重点实验室,

量子理论及应用基础教育部重点实验室, 甘肃省量子物理基础学科研究中心, 兰州 730000)

(2026 年 5 月 18 日收到; 2026 年 6 月 15 日收到修改稿)

量子技术的最新进展催生了量子热力学这一领域, 其目标是为远离平衡态的量子系统重新定义热力学概念并重构热力学定律. 在理论层面, 它使 19 世纪的热力学现代化并拓展到量子领域. 在实际应用层面, 它使得设计和优化超越经典极限的能源器件成为可能. 本文简要回顾如何在量子力学的框架内定义功、热、熵等热力学函数以及它们所服从的非平衡涨落定理. 在此基础上, 进一步介绍量子热化、量子热机与量子电池的基本概念以及最新的研究进展.

关键词: 量子热力学, 量子电池, 量子热机, 量子热化, 量子涨落定理**DOI:** 10.7498/aps.75.20260708**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260708

1 引言

18 世纪末至 19 世纪中叶, 建立在经典热力学基础上的蒸汽机的发明催生了人类社会第一次产业革命, 在那场变革中, 科学创新与技术变革的水乳交融第一次凸显了科学技术对社会生产力的巨大推动作用, 其深远影响一直持续至今. 进入 21 世纪, 单量子态调控实验技术的发展诱发了第二次量子革命^[1], 其旨在利用量子特性发展量子科技, 也迫使人们将热力学扩展到量子领域, 从而催生了量子热力学这一门新兴学科. 物理学家将 18 世纪根据实验观测与规律总结建立起来的热力学定律推广到有限自由度的微观小系统, 探索这些传统的定律在量子力学与远离热平衡情况下是否还成立, 在传统热力学中最基础的温度、熵、热与功等热力学平衡态概念是否需要修改与拓展^[2-7].

量子热力学旨在自下而上地通过从量子力学角度理解并改写能量、信息和熵之间的关系来重构热力学的理论框架, 以利用量子物理基本概念重塑热力学的许多先验假定. 它作为量子物理与热力学、能源学以及信息学的交叉学科迅速成为目前的研究热点与前沿.

从应用方面讲, 量子热力学为新的产业革命提供了原始创新驱动, 是量子科技的重要组成部分. 建立在经典热力学基础上的蒸汽机的发明催生了第一次产业革命, 基于其的热机架构和效率仍然支配着当今的能源使用格局. 在传统热力学的框架内, 热机的能量转换效率受制于 Carnot 极限, 这是由热力学第二定律所保证的, 无法通过经典调控手段突破这一极限. 这一极限也制约了当今社会各类热机的能源转化效率. 但研究发现, 在量子热力学框架内, 利用量子相干性, 人们可以从单一热源提取功, 从而超越热力学第二定律的限制^[8]; 利用

* 国家自然科学基金 (批准号: 12375015, 12575019, 92576202, 12275109, 12247101)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: lzujbky-2025-jdxx07)、甘肃省自然科学基金 (批准号: 22JR5RA389, 25JRRA799)、甘肃省青年人才个人项目 (批准号: 2026QNGR011)、甘肃省科技领军人才专项 (批准号: 26RCKA011) 和高等学校学科创新引智计划 (“111 计划”) (批准号: B20063) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: anjhong@lzu.edu.cn

一些量子资源, 譬如量子压缩或量子相干性, 可以突破 Carnot 极限的限制, 设计出性能优于经典热机的量子热机^[8-10], 从而变革性地提高能量转化与使用效率. 因此, 在人类对能源需求日益增长的当下, 量子热力学对能源学的重要性不言而喻.

量子热力学是热力学、量子力学、能源科学以及信息科学交叉结合的新兴研究领域. 量子热力学的研究结果在基础理论与实际应用层面都具备重大的价值. 从基础理论层面来讲, 研究结果加深和更新了我们对传统建立在平衡态基础上的热力学定律的认识和理解, 从微观角度提供了建立在许多主观先验假设上的热力学的客观依据. 从应用层面上来讲, 量子热力学的研究结果可以应用到设计和优化具备更高能量转化效率的量子热机与量子电池^[11]的研究中, 为变革性的能源使用与转化提供原始创新驱动.

2 非平衡动力学与量子热化

非平衡动力学描述了物理系统弛豫至平衡态的时间演化过程. 传统的热力学与统计物理学基于各态历经假说, 认为对物理系统的观测时间远大于其弛豫至平衡态的时间, 因此认为在观测时间内对观测物理量的时间平均等价于对一个处于平衡态的状态分布函数的平均, 从而建立了系综理论^[12,13]. 从微观系统的动力学角度重新审视系综理论的物理基础——各态历经假说的适用条件, 是量子热力学的主要研究前沿之一. 本节基于开放量子系统的非平衡动力学研究传统在各态历经假说基础上建立的开放系统正则热化的成立条件.

考虑一个量子系统与外界环境耦合组成的复合量子系统, 其哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_E + \hat{H}_I, \quad (1)$$

其中 $\hat{H}_S$, $\hat{H}_E$ 和 $\hat{H}_I$ 分别为开放量子系统、环境和它们的相互作用哈密顿量. 此处考虑系统与环境之间有能量交换, 因此 $[\hat{H}_{S/E}, \hat{H}_I] \neq 0$. 具体地, 本节考虑系统由量子谐振子组成, 环境由无限多模的谐振子库组成, 二者之间发生能量交换, 哈密顿量为

$$\hat{H}_S = \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_E = \sum_k \hbar\omega_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k, \quad (3)$$

$$\hat{H}_I = \sum_k \hbar(g_k \hat{a}^\dagger \hat{b}_k + \text{H.c.}), \quad (4)$$

其中 ω_0 和 $\hat{a}$ 分别为系统谐振子的频率和湮灭算符; ω_k 和 $\hat{b}_k$ 为环境第 k 个谐振子模式的频率和湮灭算符; g_k 为它们的耦合强度. 在开放系统的非平衡动力学中, 系统-环境的耦合强度 g_k 进一步由谱密度 $J(\omega)$ 刻画, 其定义为

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \sum_k |g_k|^2 \delta(\omega - \omega_k) \\ &\equiv \eta \omega (\omega/\omega_c)^{s-1} \exp(-\omega/\omega_c), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 η 为无量纲的耦合常数; ω_c 为截止频率; s 为谱指数, $s = 1$ 表示欧姆谱, $0 < s < 1$ 表示亚欧姆谱, $s > 1$ 表示超欧姆谱. 本文要考察开放系统在处于热平衡的环境影响下如何弛豫至稳态, 故环境的初态为 Gibbs 态, 复合系统初始时刻的密度矩阵为

$$\rho_{\text{tot}}(0) = \rho(0) \otimes \frac{\exp(-\beta \hat{H}_E)}{Z}, \quad (6)$$

其中 $Z = \text{Tr}_E[\exp(-\beta \hat{H}_E)]$ 为环境的配分函数; $\beta = 1/(k_B T)$. 在相互作用绘景, 复合系统的动力学服从量子 Liouville 方程

$$\frac{d\tilde{\rho}_{\text{tot}}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_I(t), \tilde{\rho}_{\text{tot}}(t)], \quad (7)$$

其中 $\bullet = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_E)t\right] \bullet \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_E)t\right]$.

2.1 弱耦合情形

将方程 (7) 的形式解 $\tilde{\rho}_{\text{tot}}(t) = \rho_{\text{tot}}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \times [\hat{H}_I(\tau), \tilde{\rho}_{\text{tot}}(\tau)]$ 代入方程 (7) 并对环境自由度求迹可得

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}_E[\hat{H}_I(t), \tilde{\rho}_{\text{tot}}(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \\ &\times \int_0^t d\tau \text{Tr}_E \left[\hat{H}_I(t), [\hat{H}_I(\tau), \tilde{\rho}_{\text{tot}}(\tau)] \right], \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $\tilde{\rho}(t) = \text{Tr}_E[\tilde{\rho}_{\text{tot}}(t)]$ 为系统的约化密度矩阵. 在初始条件 (6) 下, 方程 (8) 右边第一项为零. 进一步我们认为系统环境之间耦合非常微弱, 故可以引入如下近似.

1) Born 近似: 认为环境始终保持在初始状态, 故 $\tilde{\rho}_{\text{tot}}(\tau) \approx \tilde{\rho}(\tau) \otimes \frac{\exp(-\beta \hat{H}_E)}{Z}$.

2) 第一 Markovian 近似: 忽略系统的记忆效应, 认为系统的状态变化率仅依赖于当前时刻的状态, 故方程 (8) 右边积分中的 $\tilde{\rho}(\tau) \approx \tilde{\rho}(t)$. 方程 (8)

变为

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{Tr}_E \left[\hat{H}_I(t), \left[\hat{H}_I(t-\tau), \tilde{\rho}(t) \right. \right. \\ \left. \left. \otimes \frac{\exp(-\beta \hat{H}_E)}{Z} \right] \right], \quad (9)$$

其中已经进行了积分变量替换 $\tau \rightarrow t - \tau$.

3) 第二 Markovian 近似: 方程 (9) 中的积分变量 τ 刻画了环境的关联时间, 当该时间尺度与系统的特征时间尺度相比很小时, 积分仅在极小的时间区间不为零, 因此可将方程 (9) 中的积分上限延拓至无穷大, 即 $\int_0^t d\tau \approx \int_0^\infty d\tau$, 可得

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_E \left[\hat{H}_I(t), \left[\hat{H}_I(t-\tau), \tilde{\rho}(t) \right. \right. \\ \left. \left. \otimes \frac{\exp(-\beta \hat{H}_E)}{Z} \right] \right], \quad (10)$$

该方程正是基于 Born-Markovian 近似的开放量子系统的非平衡演化方程——主方程^[14].

将方程 (2)–(4) 代入方程 (10) 并返回 Schrödinger 绘景可得耗散量子谐振子的主方程为

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i(\omega_0 + \Delta) [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \rho(t)] \\ + \kappa \bar{n}_0 [2\hat{a}^\dagger \rho(t) \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho(t) - \rho(t) \hat{a} \hat{a}^\dagger] \\ + \kappa(\bar{n}_0 + 1) [2\hat{a} \rho(t) \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} \rho(t) - \rho(t) \hat{a}^\dagger \hat{a}], \quad (11)$$

其中, $\kappa = \pi \sum_k |g_k|^2 \delta(\omega_k - \omega_0)$ 为衰减率, $\Delta = \mathcal{P} \sum_k \frac{|g_k|^2}{\omega_0 - \omega_k}$ 为频率移动, $\bar{n}_0 = [\exp(\beta \hbar \omega_0) - 1]^{-1}$ 为由系统频率和环境温度联合决定的平均热激发数, $\mathcal{P}$ 为 Cauchy 主值. 方程 (11) 的右边第一项表示么正演化, 它是可逆的, 而第二项和第三项称作 Lindblad 形式, 描述了由环境造成的系统的非么正的不可逆演化过程, 该不可逆演化过程正是非平衡弛豫过程. 可以证明无论谐振子的初始状态 $\rho(0)$ 为什么状态, 方程 (11) 在该不可逆演化动力学支配下具有唯一的长时稳态解:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\bar{n}_0^n}{(1 + \bar{n}_0)^{n+1}} |n\rangle \langle n| = \frac{\exp(-\beta \hat{H}_S)}{Z_S}, \quad (12)$$

其中 $Z_S = \text{Tr}_S[\exp(-\beta \hat{H}_S)]$. 方程 (12) 正是 Gibbs 热平衡态, 仅当系统处于该态时, 才可认为系统发生了与环境具有相同温度的热化. 该结果从微观系统的动力学演化角度证明了, 与处于热平衡态环境微

弱相互作用的量子开放系统弛豫至与环境初始温度相同的 Gibbs 热平衡状态, 这正是建立在各态历经假说基础上的传统热力学与统计物理正则系综的结果, 表明各态历经假说与 Born-Markovian 近似具有相同的物理后果, 该结果从非平衡动力学角度为各态历经假说提供了成立依据^[15].

2.2 强耦合情形

在 Born-Markovian 近似不成立的强耦合区, 可以利用相干态表象的 Feynman-Vernon 路径积分影响泛函方法, 推导得到量子谐振子精确的主方程^[16]

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = i\Omega_t [\rho(t), \hat{a}^\dagger \hat{a}] \\ + \gamma_t^\beta [2\hat{a}^\dagger \rho(t) \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho(t) - \rho(t) \hat{a} \hat{a}^\dagger] \\ + [\gamma_t^\beta + \gamma_t] [2\hat{a} \rho(t) \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} \rho(t) - \rho(t) \hat{a}^\dagger \hat{a}], \quad (13)$$

其中, $\Omega_t = -\text{Im}[\dot{u}(t)/u(t)]$ 为重整化频率, $\gamma_t = -\text{Re}[\dot{u}(t)/u(t)]$ 和 $\gamma_t^\beta = \dot{v}(t)/2 + v(t)\gamma_t$ 分别为耗散和噪声系数, 函数 $u(t)$ 和 $v(t)$ 满足

$$\dot{u}(t) + i\omega_0 u(t) + \int_0^t dt_1 f(t-t_1)u(t_1) = 0, \quad (14)$$

$$v(t) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 u^*(t_1) \nu(t_1-t_2)u(t_2), \quad (15)$$

其中, $u(0) = 1$, $f(t) = \int_0^\infty d\omega J(\omega) e^{-i\omega t}$, $\nu(t) = \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega) e^{-i\omega t}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$. 在相干态表象, 密度矩阵可以展开为 $\rho(t) = \int d\mu(\alpha_f) d\mu(\alpha'_f) \rho(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t) |\alpha_f\rangle \langle \bar{\alpha}'_f|$, 方程 (13) 的解可表示为

$$\rho(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t) = \int d\mu(\alpha_i) d\mu(\alpha'_i) \mathcal{J}(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t | \bar{\alpha}'_i, \alpha_i; 0) \\ \times \rho(\bar{\alpha}_i, \alpha'_i; 0), \quad (16)$$

其中, $\rho(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t) \equiv \langle \bar{\alpha}_f | \rho(t) | \alpha'_f \rangle$, $\rho(\bar{\alpha}_i, \alpha'_i; 0) = \langle \bar{\alpha}_i | \rho(0) | \alpha'_i \rangle$, 采用非归一的相干态 $|\alpha\rangle = e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle$, 其完备性为 $\int d\mu(\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$, 积分测度为 $d\mu(\alpha) = e^{-|\alpha|^2} d^2\alpha/\pi$. 传播函数 $\mathcal{J}(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t | \bar{\alpha}'_i, \alpha_i; 0)$ 的形式为

$$\mathcal{J}(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; t | \bar{\alpha}'_i, \alpha_i; 0) = M(t) \exp\{J_1(t) \bar{\alpha}_f \alpha_i \\ + J_2(t) \bar{\alpha}_f \alpha'_i - [J_3(t) - 1] \bar{\alpha}'_i \alpha_i + J_1^*(t) \bar{\alpha}'_i \alpha'_f\}, \quad (17)$$

其中

$$M(t) = [1 + v(t)]^{-1}, \quad J_1(t) = M(t)u(t), \quad (18)$$

$$J_2(t) = M(t)v(t), J_3(t) = M(t)|u(t)|^2. \quad (19)$$

对比精确的非马尔科夫主方程 (13) 和 Born-Markovian 近似主方程 (11) 可以发现, 二者具有相同的 Lindblad 形式结构, 所有的非马尔科夫效应均由方程 (13) 中的含时系数所承载, 这些系数又由方程 (14) 和 (15) 决定, 其中的卷积正体现非马尔科夫的记忆效应. 当然, 在弱耦合极限下, 对方程 (14) 和 (15) 执行 Born-Markovian 近似忽略该记忆效应, 可得 $u_{\text{BMA}}(t) \approx e^{-\kappa t - i[\omega_0 + \Delta(\omega_0)]t}$ 和 $v_{\text{BMA}}(t) \approx \bar{n}_0(1 - e^{-2\kappa t})$, 其中 $\kappa = \pi J(\omega_0)$, $\Delta(\omega_0) = \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega_0 - \omega} d\omega$, 此时主方程 (13) 自然地退化为 Born-Markovian 近似下的主方程 (11). 不失一般性, 考虑系统谐振子的初态为相干态 $\rho(0) = \exp(-|\alpha_0|^2)|\alpha_0\rangle\langle\alpha_0|$, 代入方程 (16) 并完成 Gaussian 积分 $\int \frac{d^2\beta}{\pi} \exp(-x|\beta|^2 + y\beta + z\bar{\beta}) = \frac{1}{x} \exp\left(\frac{yz}{x}\right)$ (其中 $x > 0$) 可得^[17]

$$\rho(t) = M(t)\hat{\mathcal{D}}_t \exp[\hat{a}^\dagger \hat{a} \ln J_2(t)] \hat{\mathcal{D}}_t^\dagger, \quad (20)$$

其中 $\hat{\mathcal{D}}_t = \exp[\alpha_0 u(t)\hat{a}^\dagger - \alpha_0^* u^*(t)\hat{a}]$.

方程 (20) 中的 $\rho(t)$ 是否趋于 Gibbs 热平衡态敏感地依赖于 $u(t)$ 和 $v(t)$ 的具体行为, 它们只能通过数值求解方程 (14) 与 (15) 才能得到. 但是, 可以解析推导它们的长时极限形式. 对方程 (14) 进行 Laplace 变换就可以得到 $\tilde{u}(z) = \left[z + i\omega_0 + \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{z + i\omega} \right]^{-1}$. 对 $\tilde{u}(z)$ 执行反 Laplace 变换可得 $u(t)$, 按照如图 1 的围道积分, 需要求出 $\tilde{u}(z)$ 的奇点:

$$y(E) \equiv \omega_0 - \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega - E/\hbar} = \frac{E}{\hbar}, \quad \frac{E}{\hbar} = iz. \quad (21)$$

非常有趣的是方程 (21) 恰为系统和环境组成的复合系统在单激发子空间的本征能量方程, 为了证明这一点, 这里将复合系统的本征态展开为 $|\Phi\rangle = (x\hat{a}^\dagger + \sum_k y_k \hat{b}_k^\dagger)|0, \{0_k\}\rangle$, 根据 $\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$ 可以求出 E 满足的方程恰为方程 (21), 该结果表明开放系统由 $u(t)$ 刻画的非平衡动力学行为完全由其与环境组成的复合系统在单激发子空间的能谱特征决定, 该结果是 Born-Markovian 近似下完全没有的, 也是非马尔科夫动力学丰富行为的物理根源. 方程 (21) 的解为 $Y(E) = y(E)$ 与 $Y(E) = E/\hbar$ 两条曲线的交点, 具有以下特征.

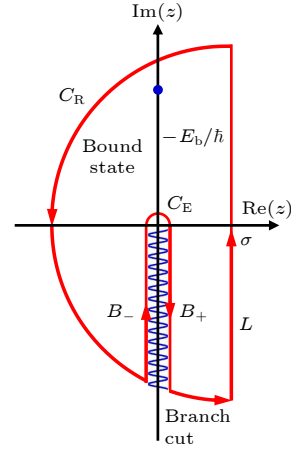


图 1 复平面 $\text{Re}(z) - \text{Im}(z)$ 内计算 $\tilde{u}(z)$ 反 Laplace 变换的围道图. 当 $y(0) < 0$ 时, 在正 $\text{Im}(z)$ 轴上形成一个孤立奇点 $-E_b/\hbar$

Fig. 1. Contour diagram in the complex plane $\text{Re}(z) - \text{Im}(z)$ for computing the inverse Laplace transform of $\tilde{u}(z)$. When $y(0) < 0$, an isolated singularity $-E_b/\hbar$ is formed on the positive $\text{Im}(z)$ axis.

1) $E > 0$ 区间: $y(E)$ 由于奇点的存在是病态定义的, 故在正负无穷大之间跳变振荡, 这样 $y(E)$ 和 $E/\hbar$ 在 $E > 0$ 区间有无限多交点, 从而在积分围道中形成交割线, 在能谱中形成连续的本征能带.

2) 在 $E < 0$ 区间: $y(E)$ 是单调递减的, 所以它与 $E/\hbar$ 当且仅当 $y(0) < 0$ 时形成一个孤立的交点 $E_b/\hbar$, 将该孤立本征能量对应的本征态称作束缚态. 对欧姆类谱密度 (5), 形成束缚态的条件可由 $y(0) < 0$ 计算得到: $\omega_0 < \eta\omega_c\Gamma(s)$, 其中 $\Gamma(s)$ 为 Gamma 函数.

有了这些奇点解, 利用留数定理和围道积分求反 Laplace 变换得到:

$$u(t) = \mathcal{Z}e^{-iE_b t/\hbar} + \int_0^\infty \Theta(\omega)e^{-i\omega t} d\omega, \quad (22)$$

其中 $\mathcal{Z} \equiv \left[1 + \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{(E_b/\hbar - \omega)^2} d\omega \right]^{-1}$ 为束缚态能量 E_b 贡献的留数, $\Theta(\omega) = \frac{J(\omega)}{[\omega - \omega_0 - \Delta(\omega)]^2 + [\pi J(\omega)]^2}$ 为围道积分中路径 $B_\pm$ 的贡献. 方程 (22) 右边第二项以 $\omega \in [0, \infty)$ 为频率在振荡, 这些无穷多连续频率的振荡模式在长时极限下由于相消干涉将趋于零. 所以 $u(t)$ 和 $v(t)$ 的长时解为

$$\lim_{t \rightarrow \infty} u(t) = \begin{cases} 0, & y(0) > 0, \\ \mathcal{Z}e^{-iE_b t/\hbar}, & y(0) < 0, \end{cases} \quad (23)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \begin{cases} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \Theta(\omega) d\omega, & y(0) > 0, \\ \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \left[\Theta(\omega) + \frac{Z^2}{(\omega - E_b)^2} \right] d\omega, & y(0) < 0. \end{cases} \quad (24)$$

利用该结果, 即可求出方程 (20) 的长时稳态

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t) = \begin{cases} \frac{\exp(-\beta \hat{H}_S)}{Z_S}, & \text{Born-Markovian 近似,} \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v(\infty)^n}{[1 + v(\infty)]^{1+n}} |n\rangle \langle n| = \frac{\exp(-\beta_{\text{eff}} \hat{H}_S)}{Z'_S}, & y(0) > 0, \\ \text{初态相关的非 Gibbs 态,} & y(0) < 0, \end{cases} \quad (25)$$

其中 $\beta_{\text{eff}} = (\hbar \omega_0)^{-1} \ln \frac{1 + v(\infty)}{v(\infty)}$.

图 2(a) 画出了无束缚态形成时不同初态条件下谐振子平均激发数随时间的演化, 可以看出系统演化至与初态无关的唯一的稳态, 该稳态与由红色虚线表示的方程 (25) 一致, 说明当无束缚态形成时, 系统发生了热化, 但是即使能发生热化, 其平衡温度也表现出与环境初态温度 β 极大的不同, 该热化温度 β_{eff} 由系统频率和谱密度联合决定, 如图 2(c) 所示. 图 2(b) 给出了有束缚态形成时不同初态条件下谐振子平均激发数随时间的演化, 可见其稳态表现出明显的初态相关性, 说明稳态一定不是 Gibbs 热平衡态, 系统演化至一个非平衡的量子相干状态, 故束缚态的形成使得 Gibbs 热化不再成

立. 需要指出的是, 该结果的稳态是从初态经过严格动力学演化产生的, 适用于特定的动力学过程和某一类初态, 且由于束缚态的效应, 稳态包含系统初态信息. 而利用平均力哈密顿量方法的稳态则是通过对系统-环境总体的 Gibbs 态进行部分求迹得到的 [4], 该方法先验的假设了各态历经原则, 适用于系统-环境总体和某一假想的外界热库接触且已经真实地达到全局热平衡的情形.

本节基于开放量子谐振子系统, 给出了量子热化的微观机制, 发现各态历经假说导致的热化在 Born-Markovian 近似成立, 在非马尔科夫非平衡动力学下, 开放量子系统的热化敏感地依赖于它与环境形成的复合系统的能谱特征, 当该能谱中只有

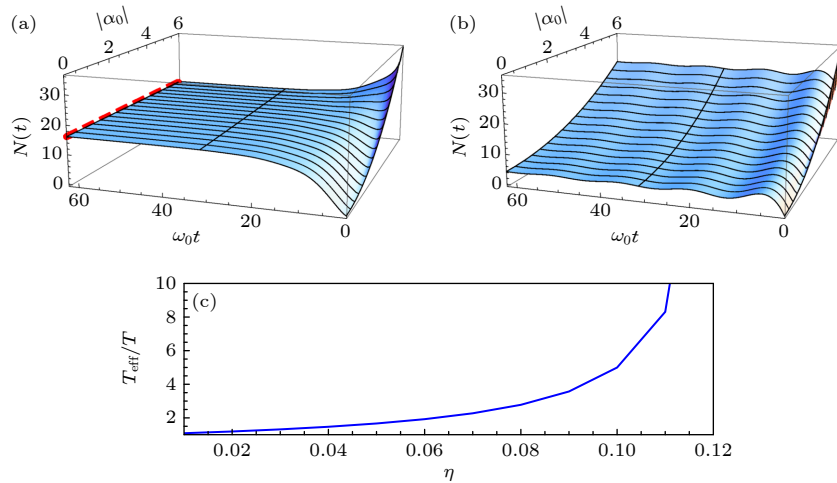


图 2 不同初始态 α_0 条件下 $N(t) = \text{Tr}_S[\hat{a}^\dagger \hat{a} \rho(t)]$ 随时间的演化, $\eta = 0.05$ (a) 与 $\eta = 0.2$ (b), 其他参数为 $\beta = 0.1(\hbar \omega_0)^{-1}$, $\omega_c = 8.0\omega_0$ 和 $s = 1$. 图 (a) 中的红色虚线为 $\rho(\infty) = \exp(-\beta_{\text{eff}} \hat{H}_S)/Z'_S$ 求出的 $N(\infty)$. (c) 无束缚态形成时稳态平衡温度 $T_{\text{eff}}(t)$ 随不同 η 的变化图, 其中 $t = 100\omega_0^{-1}$. 本图摘自文献 [16]

Fig. 2. (a) Evolution of $N(t) = \text{Tr}_S[\hat{a}^\dagger \hat{a} \rho(t)]$ under different initial states α_0 , with $\eta = 0.05$ (a) and $\eta = 0.2$ (b). Other parameters are $\beta = 0.1(\hbar \omega_0)^{-1}$, $\omega_c = 8.0\omega_0$, and $s = 1$. The red dashed line in (a) represents $N(\infty)$ obtained from $\rho(\infty) = \exp(\beta_{\text{eff}} \hat{H}_S)/Z'_S$. (c) Variation of the steady-state equilibrium temperature $T_{\text{eff}}(t)$ with different η when no bound state is formed, where $t = 100\omega_0^{-1}$. This figure is adapted from Ref. [16].

连续的能带时, 系统会发生热化, 但平衡温度不仅依赖于环境的初始温度, 还依赖于系统与谱密度参数. 一旦能谱中除了连续能带还存在一个孤立的束缚态能级时, 开放系统将不能发生热化, 该结果从微观系统的非平衡动力学角度给出了各态历经假说的成立范围.

3 量子涨落定理

根据量子热力学的原理, 在远离平衡的情况下, 能量、信息和熵等热力学量由于热涨落、量子涨落与非平衡弛豫等因素影响都会随机地发生变化, 因此无法像传统平衡态热力学那样用确定性的手段对其进行描述, 而需要诉诸概率分布函数. 研究发现, 这些远离平衡态处于随机变化的热力学量的统计规律竟然与系统的平衡态物理量之间满足一些确定性的恒等关系, 这就是量子热力学中的涨落定理, 这些涨落定理从量子力学角度揭示了不同量子热力学量在非平衡态的随机性与在平衡态的确定性之间的必然联系, 因此在量子热力学的发展历程中具有里程碑的意义^[18].

3.1 能量交换与热的量子涨落定理

考虑开放量子系统与环境耦合的哈密顿量为 $\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_E + \hat{H}_I$. 定义量子系统与环境的能量交换为 $Q_{l'l} = E_{l'} - E_l$, 其中 E_l 和 $E_{l'}$ 分别为 $t = 0$ 时刻和 $t = \tau$ 时刻测量 $\hat{H}_S$ 得到的本征能量值, 它们各自的概率为 $P_l(0) = \langle l | \rho(0) | l \rangle$ 和 $P_{l'l}(\tau) = \text{Tr}[|l'\rangle \times \langle l' | \hat{U}(\tau) | l \rangle \langle l | \otimes \rho_E(0) \hat{U}^\dagger(\tau)]$, 其中 $\hat{U}(\tau) = e^{-i\hat{H}\tau/\hbar}$ 为复合系统演化算符, 则量子能量交换的概率分布为^[19]

$$\mathcal{P}_\tau(Q) \equiv \sum_{l'l} P_{l'l}(\tau) P_l(0) \delta(Q - Q_{l'l}). \quad (26)$$

其广义 Fourier 变换称作量子能量交换的特征函数: $\chi_\tau(\xi) = \int dQ e^{\xi Q} \mathcal{P}_\tau(Q)$. 任意时刻的平均能量交换及其高阶矩均可由 $\langle Q^n(\tau) \rangle = \left. \frac{d^n \chi_\tau(\xi)}{d\xi^n} \right|_{\xi=0}$ 计算得到.

如果开放系统为一个量子谐振子, 它和它的环境初始时刻处于不同温度的 Gibbs 热态, 即 $\rho_{\text{tot}}(0) = \frac{\exp(-\beta_S \hat{H}_S)}{Z_S} \otimes \frac{\exp(-\beta_E \hat{H}_E)}{Z_E}$. 在初始时刻, 测量 $\hat{H}_S$ 得到 $E_l = \hbar\omega_0$ 的概率为 $P_l(0) = \frac{e^{-\beta_S E_l}}{Z_S}$, 则系统的初态会瞬时塌缩至

$$\rho(0) = |l\rangle\langle l|. \quad (27)$$

然后, 系统在环境作用下进行非么正时间演化, 系统的演化方程服从主方程 (13). 演化至 $t = \tau$ 时刻再对 $\hat{H}_S$ 进行测量, 得到 $E_{l'} = l'\hbar\omega_0$ 的概率为 $P_{l'l}(\tau) = \langle l' | \rho(\tau) | l' \rangle$, 其中 $\rho(\tau)$ 为主方程 (13) 在初始条件 (27) 演化至 τ 时刻的解. 将方程 (27) 的初态在相干态表象中的表示 $\rho(\bar{\alpha}_i, \alpha'_i; 0) = (\bar{\alpha}_i \alpha'_i) / l!$ 代入方程 (16) 并完成 Gaussian 积分可得

$$\rho(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; \tau) = M(\tau) [1 - J_3(\tau)]^l e^{J_2(\tau) \bar{\alpha}_f \alpha'_f} \times \sum_{m=0}^l \frac{C_l^m}{m!} \left[\frac{|J_1(\tau)|^2}{1 - J_3(\tau)} \right]^m (\bar{\alpha}_f \alpha'_f)^m, \quad (28)$$

其中 $J_i(\tau)$ 和 $M(\tau)$ 见方程 (19). 于是可得从初态 $|l\rangle$ 跃迁至 τ 时刻 $|l'\rangle$ 态的概率为

$$P_{l'l}(\tau) = \int d\mu(\alpha_f) d\mu(\alpha'_f) \rho(\bar{\alpha}_f, \alpha'_f; \tau) \langle l' | \alpha_f \rangle \langle \bar{\alpha}_f | l' \rangle = M(\tau) J_2(\tau)^{l'} [1 - J_3(\tau)]^l \times \sum_{m=0}^{\min(l, l')} C_l^m C_{l'}^m \left[\frac{|J_1(\tau)|^2}{[1 - J_3(\tau)] J_2(\tau)} \right]^m. \quad (29)$$

同理可求从初态 $|l'\rangle$ 跃迁至 τ 时刻 $|l\rangle$ 态的概率 $P_{ll'}(\tau)$. 可以发现

$$\frac{P_{l'l}(\tau)}{P_{ll'}(\tau)} = \left[\frac{1 - J_3(\tau)}{J_2(\tau)} \right]^{l-l'} = \left[1 + \frac{1 - |u(\tau)|^2}{v(\tau)} \right]^{l-l'} \equiv e^{-\beta_{\text{eff}}(\tau)(E_{l'} - E_l)}, \quad (30)$$

其中引入了动力学等效温度 $\beta_{\text{eff}}(\tau) = (\hbar\omega_0)^{-1} \times \ln \left[1 + \frac{1 - |u(\tau)|^2}{v(\tau)} \right]$, 它使得系统在整个非平衡动力学过程中都满足如方程 (30) 所示的广义细致平衡条件, 这是确保以下能量交换的量子涨落定理成立的关键.

将方程 (26) 代入 $\chi_\tau(\xi)$ 可得

$$\chi_\tau(\xi) = \sum_{l', l} P_{l'l}(\tau) P_l(0) e^{\xi \omega_0 (l' - l)}. \quad (31)$$

再将方程 (30) 代入方程 (31), 并利用 $P_l(0) = e^{\beta_S \omega_0 (l' - l)} P_{l'l}(0)$ 可得

$$\chi_\tau(\xi) = \sum_{l', l} P_{ll'}(\tau) P_{l'}(0) e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S - \xi] \omega_0 (l - l')} = \chi_\tau[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S - \xi]. \quad (32)$$

方程 (32) 是广义细致平衡条件 (30) 的直接后果. 将方程 (32) 用于 $\chi_\tau(\xi) = \int dQ e^{\xi Q} \mathcal{P}_\tau(Q)$ 立即可得

$$\frac{\mathcal{P}_\tau(-\mathcal{Q})}{\mathcal{P}_\tau(\mathcal{Q})} = e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S]\mathcal{Q}}. \quad (33)$$

将方程两边在概率分布 $\mathcal{P}_\tau(\mathcal{Q})$ 下对 $\mathcal{Q}$ 进行积分并利用 $\int d\mathcal{Q} \mathcal{P}_\tau(\mathcal{Q}) = 1$ 可得

$$\langle e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S]\mathcal{Q}} \rangle \equiv \int d\mathcal{Q} \mathcal{P}_\tau(\mathcal{Q}) e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S]\mathcal{Q}} = 1, \quad (34)$$

该结果是系统-环境任意耦合强度下的非马尔科夫动力学的能量交换量子涨落定理。

在弱耦合极限下, 将 $u(\tau)$ 和 $v(\tau)$ 分别替换为 Born-Markovian 近似下的 $u_{\text{BMA}}(\tau) = e^{-\kappa\tau - i[\omega_0 + \Delta(\omega_0)]\tau}$

和 $v_{\text{BMA}}(\tau) \approx \bar{n}_0(1 - e^{-2\kappa\tau})$, 可以发现 $\beta_{\text{eff}}(\tau) = \beta_E$, 此时方程 (34) 退化到热交换量子涨落定理的 Jarzynski-Wójcik 等式 $\langle e^{(\beta_E - \beta_S)\mathcal{Q}} \rangle = 1$ [20].

图 3(a) 的复合系统能谱表明, 当耦合常数 $\eta > 0.1$ 时, 形成束缚态. 从图 3(b) 可见, 在随机取定 $\xi = 2.25$ 情况下, $R_{\text{JW}}(\xi) \equiv \chi_\tau(\beta_E - \beta_S - \xi)/\chi_\tau(\xi)$ 在整个参数区的时间演化过程中都展现出不等于 1 的特征, 尤其是在形成束缚态的临界点处, 偏离最大, 如图 3(c) 的曲面所示, 表明在非马尔科夫动力学下, 传统细致平衡条件遭到了破坏;

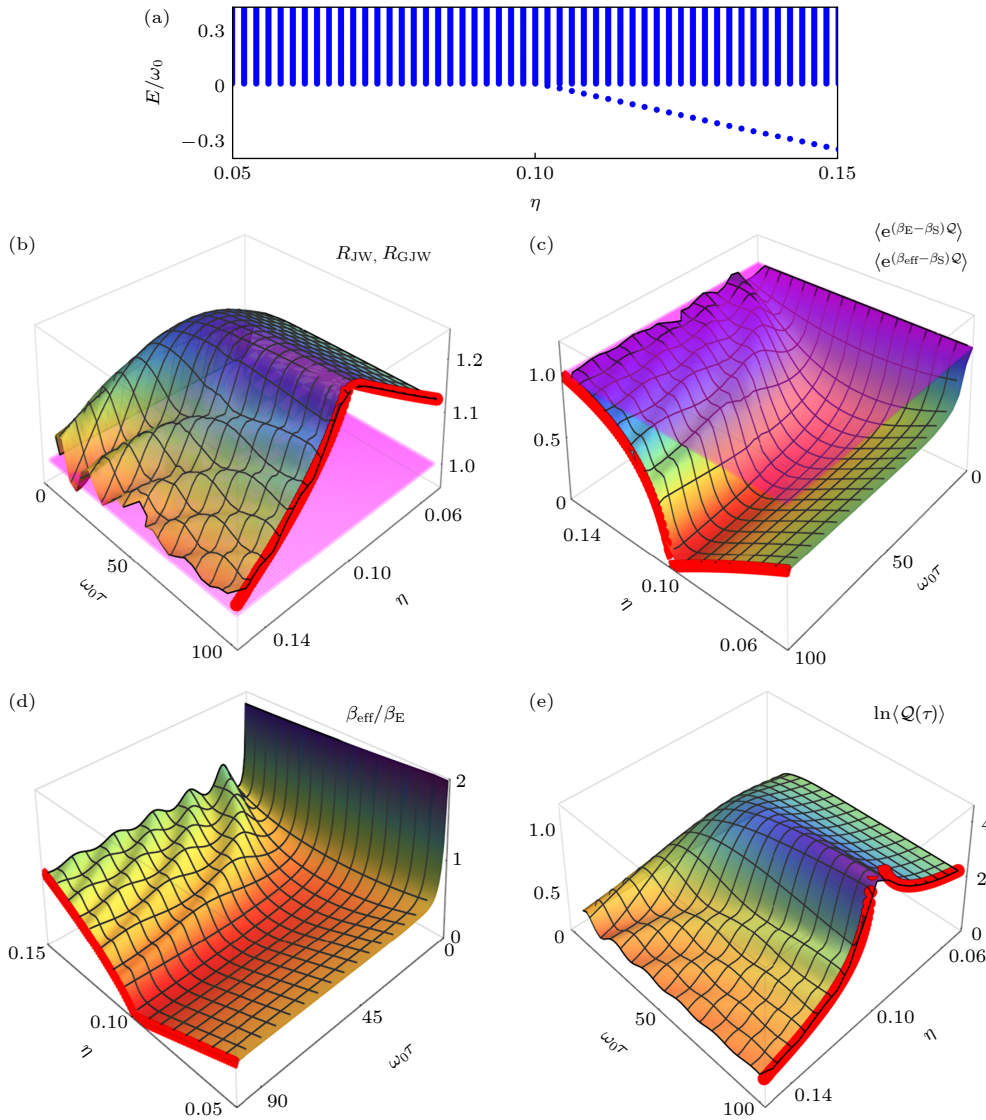


图 3 (a) 复合系统能谱. (b) 当 $\xi = 2.25$ 时, 不同 η 下 $R_{\text{JW}}(\xi) \equiv \chi_\tau(\beta_E - \beta_S - \xi)/\chi_\tau(\xi)$ (彩虹曲面) 和 $R_{\text{GJW}}(\xi) \equiv \chi_\tau[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S - \xi]/\chi_\tau(\xi)$ (紫色平面) 的演化. (c) 不同 η 下 $\langle e^{(\beta_E - \beta_S)\mathcal{Q}} \rangle$ (彩虹曲面) 和 $\langle e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S]\mathcal{Q}} \rangle$ (紫色平面) 的演化. (d) 不同 η 下 $\beta_{\text{eff}}(\tau)$ 和 (e) 平均能量交换 $\langle\mathcal{Q}(\tau)\rangle$ 的演化. 参数 $s = 1$ 、 $\omega_c = 10\omega_0$ 、 $\beta_S = 1.2\omega_0^{-1}$ 和 $\beta_E = 0.2\omega_0^{-1}$. 摘自文献 [19]

Fig. 3. (a) Energy spectrum of the composite system. (b) Evolution of $R_{\text{JW}}(\xi) \equiv \chi_\tau(\beta_E - \beta_S - \xi)/\chi_\tau(\xi)$ (rainbow surface) and $R_{\text{GJW}}(\xi) \equiv \chi_\tau[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S - \xi]/\chi_\tau(\xi)$ (purple surface) for different η at $\xi = 2.25$. (c) Evolution of $\langle e^{(\beta_E - \beta_S)\mathcal{Q}} \rangle$ (rainbow surface) and $\langle e^{[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S]\mathcal{Q}} \rangle$ (purple surface) for different η . (d) Evolution of $\beta_{\text{eff}}(\tau)$ and (e) average energy exchange $\langle\mathcal{Q}(\tau)\rangle$ for different η . Parameters: $s = 1$, $\omega_c = 10\omega_0$, $\beta_S = 1.2\omega_0^{-1}$, and $\beta_E = 0.2\omega_0^{-1}$. This figure is adapted from Ref. [19].

而 $R_{\text{GJW}} \equiv \chi_\tau[\beta_{\text{eff}}(\tau) - \beta_S - \xi]/\chi_\tau(\xi)$ 则一直等于 1, 说明动力学等效温度 $\beta_{\text{eff}}(\tau)$ 的引入使得体系建立了新的广义细致平衡条件, 它使得能量交换服从了广义量子涨落定理, 如图 3(c) 的平面所示. 图 3(d) 和图 3(e) 分别给出了 $\beta_{\text{eff}}(\tau)$ 和平均能量交换 $\langle Q(\tau) \rangle$ 的行为, 可见其具有对体系参数的极大依赖性, 与 Born-Markovian 近似下的结果具有显著的不同.

3.2 熵增的量子涨落定理

考虑外场驱动的量子系统与处于平衡态的环境耦合, 如图 4 所示, 其哈密顿量为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_S(t) + \hat{H}_E + \hat{H}_I. \quad (35)$$

初态为 $\rho_{\text{SE}}(0) = \rho(0) \otimes \rho_E^G$, 其中 $\rho_E^G = \frac{e^{-\beta \hat{H}_E}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_E})}$. 复合系统的熵增定义为 [21]

$$\Sigma \equiv \Delta S - \beta Q, \quad (36)$$

其中 $\Delta S = S[\rho(\tau)] - S[\rho(0)]$ 是系统 von Neumann 熵 $S[\rho(\tau)] \equiv -\text{Tr}[\rho(\tau) \ln \rho(\tau)]$ 的改变量, $Q \equiv \text{Tr}[\hat{H}_E \rho_E^G] - \text{Tr}[\hat{H}_E \rho_E(\tau)]$ 为系统从环境吸收的热量. 另一方面, 在系统-环境弱耦合近似下, 可以忽略 $\hat{H}_I$ 平均值改变造成的能量变化, 此时热 Q 又等于开放系统的能量改变减去外场对其的做功 W , 即 $Q = \Delta E - W$, 其中 $\Delta E \equiv \text{Tr}[\hat{H}_S(\tau) \rho(\tau)] - \text{Tr}[\hat{H}_S(0) \rho(0)]$. 此时, 方程 (36) 变为

$$\Sigma = \beta W - \beta \Delta \mathcal{F}, \quad (37)$$

其中, $\mathcal{F} = E - \beta^{-1} S = \text{Tr}[\hat{H}_S(\tau) \rho(\tau)] - \beta^{-1} S[\rho(\tau)]$ 为非平衡自由能.

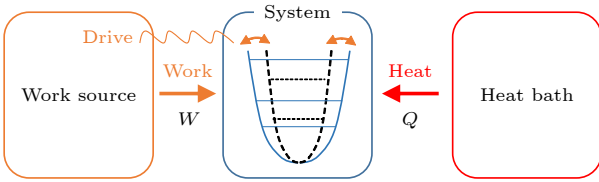


图 4 外场驱动的开放量子系统示意图. 外场对量子系统做功 W , 环境对量子系统放热 Q . 摘自文献 [21]

Fig. 4. Schematic diagram of an open quantum system driven by an external field. The external field does work W on the quantum system, and the environment releases heat Q to the quantum system. This figure is adapted from Ref. [21].

将 $\rho(0)$ 对角化为 $\rho(0) = \sum_x p_S(x, 0) |\psi_S(x)\rangle \langle \psi_S(x)|$, 根据非平衡量子热力学量的两次测量定义方法, 在 $t = 0$ 时刻分别对 $\hat{H}_S$ 和 $\hat{H}_E$ 进行测量,

将以概率 $p_S(x, 0)$ 得到 $|\psi_S(x)\rangle$ 和以概率 $p_E^G(y) = \langle \psi_E(y) | \rho_E^G | \psi_E(y) \rangle$ 得到 $E_E(y)$, 测量后体系状态塌缩至 $|\psi_S(x)\rangle$. 演化至 τ 时刻, 再次测量又以概率 $p_S'(x', \tau)$ 得到 $|\psi_S'(x')\rangle$ 和 $E_E(y')$, 其中 $\rho(\tau) = \sum_{x'} p_S'(x', \tau) \times |\psi_S'(x')\rangle \langle \psi_S'(x')|$. 两次测量的随机熵增为

$$\sigma_{z'z} = \ln p_S(x, 0) - \ln p_S'(x', \tau) - \beta[E_E(y) - E_E(y')], \quad (38)$$

其中 $z = \{x, y\}$. $\sigma_{z'z}$ 的概率分布函数为

$$P(\sigma) = \sum_{z, z'} \delta(\sigma - \sigma_{z'z}) p_{z'|z}(\tau) p_S(x, 0) p_E^G(y), \quad (39)$$

其中 $p_{z'|z}(\tau) = |\langle \psi_S(x'), E_E(y') | \hat{U}(\tau) | \psi_S(x), E_E(y) \rangle|^2$.

另一方面, 考虑初始时刻测量得到 z' 而在 $-\tau$ 时刻得到 z , 它导致随机熵增为 $\sigma_{zz'} = -\sigma_{z'z}$, 相应的概率分布函数为

$$\tilde{P}(\sigma) = \sum_{z, z'} \delta(\sigma - \sigma_{zz'}) p_{z|z'}(\tau) p_S(x'; 0) p_E^G(y'), \quad (40)$$

有趣的是, 条件概率满足

$$\begin{aligned} p_{z|z'}(\tau) &= |\langle \psi_S(x), \psi_E(y) | \hat{U}^\dagger(\tau) | \psi_S(x'), E_E(y') \rangle|^2 \\ &= p_{z'|z}(\tau). \end{aligned} \quad (41)$$

因此复合系统动力学的么正性导致的可逆性使得

$$\begin{aligned} \frac{p_{z|z'}(\tau) p_S(x'; 0) p_E^G(y')}{p_{z'|z}(\tau) p_S(x; 0) p_E^G(y)} &= \frac{p_S(x'; 0)}{p_S(x; 0)} e^{-\beta[E_E(y') - E_E(y)]} \\ &= e^{-\sigma_{z'z}}, \end{aligned} \quad (42)$$

很容易得到

$$\frac{\tilde{P}(-\sigma)}{P(\sigma)} = e^{-\sigma} \Rightarrow \langle e^{-\sigma} \rangle \equiv \int P(\sigma) e^{-\sigma} d\sigma = 1, \quad (43)$$

此即熵增的涨落定理 [22].

3.3 功的量子涨落定理

对 3.2 节考虑的驱动开放量子系统, 如果进一步考虑其动力学演化服从准静态假设, 使得其初始状态和 τ 时刻状态都处于瞬时平衡态 $\rho_{\text{SE}}(0) = \rho_I^G \otimes \rho_E^G$ 和 $\rho_{\text{SE}}(\tau) = \rho_I^G \otimes \rho_E^G$, 则由方程 (37) 可得

$$\sigma_{z'z} = \beta(w_{z'z} - \Delta \mathcal{F}_S^G), \quad (44)$$

其中 $\Delta \mathcal{F}_S^G = \mathcal{F}_f^G - \mathcal{F}_i^G$ 和 $\mathcal{F}^G = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_S(t)}$, 此时方程 (43) 变为

$$\langle e^{-\beta(w - \Delta \mathcal{F}_S^G)} \rangle = 1, \quad (45)$$

此即功的量子涨落定理, 称作 Jarzynski 等式 [23].

以上推导基于系统-环境的弱耦合近似, 在强

耦合条件下如何建立功的量子涨落定理是当今量子热力学里的研究热点之一^[24]. 文献^[4]假设强耦合的系统与环境组成的复合系统处于准静态的热平衡过程, 使得其状态 $\rho_{SE}(t) = e^{-\beta \hat{H}(t)}/Y(t)$, 其中 $Y(t) = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}(t)}]$, 利用 3.2 节的相同论证, 可以得到复合系统么正演化的可逆性使得

$$\frac{P(w_{SE})}{\tilde{P}(-w_{SE})} = \frac{Y(t_f)}{Y(t_i)} e^{\beta w_{SE}}, \quad (46)$$

其中 $w_{SE} = E_{SE,z'} - E_{SE,z}$ 为复合系统的非平衡功. 由于驱动仅施加在系统上, 所以对复合系统的做功等于对开放系统的做功, 即 $w_S = w_{SE}$. 定义

$$Z_S(t) = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}(t)}]}{\text{Tr}_E e^{-\beta \hat{H}_E}} = \frac{Y(t)}{Z_E}, \quad (47)$$

它刚好是哈密顿量

$$\hat{H}_S^*(t) = -\beta^{-1} \ln \frac{\text{Tr}_E[e^{-\beta \hat{H}(t)}]}{Z_E} \quad (48)$$

对应的配分函数. 该哈密顿量 $\hat{H}_S^*(t)$ 称作平均力哈密顿量, 在强耦合量子热力学中具有重要作用. 将方程 (48) 代入方程 (46) 可得

$$\begin{aligned} \frac{P(w_S)}{\tilde{P}(-w_S)} &= \frac{Z_S(t_f)}{Z_S(t_i)} e^{\beta w_S} = e^{\beta(w_S - \Delta \mathcal{F}_S^G)} \\ &\Rightarrow \langle e^{\beta(w_S - \Delta \mathcal{F}_S^G)} \rangle = 1, \end{aligned} \quad (49)$$

此即强耦合热力学下功的量子涨落定理^[4].

4 量子热力学器件

4.1 量子测温仪

温度的精确测量在量子热力学和量子科技领域发挥着越来越重要的作用. 首先, 近年来量子科技的发展将热力学的边界推向了新的领域, 微观物质被冷却到超低温. 作为最重要的热力学量, 温度测量在量子热力学中是不可或缺的^[25,26]. 其次, 有限温度引起的热涨落是量子科技任务实际实现的主要瓶颈. 因此, 精确感知和控制量子物质的温度对于量子科技中的器件制造和功能探索具有非常重要的作用. 然而, 在量子层面精确测量温度通常会使传统的测温方案失效. 因此, 如何发展量子测温技术近年来备受关注. 尽管人们提出了许多利用量子特征的不同方面来提高测量精度的量子测温仪, 但精确测量低温仍然极具挑战性, 因为在现有的量子测温方案中, 测得的温度误差通常会随着温

度的降低而增大. 文献^[17]提出了一种量子测温仪, 得到的温度误差正比于温度, 消除了传统量子测温仪低温误差发散的问题.

按照量子精密测量理论, 为了对物理量 θ 进行测量, 首先制备处于特定量子态 ρ_{in} 的量子探针; 其次, 将量子探针与所测物理系统进行耦合, 使得待测的物理量 θ 编码进量子探针的状态 $\rho_\theta = \tilde{\mathcal{E}}\rho_{in}$, 其中超算符 $\tilde{\mathcal{E}}$ 作用于密度矩阵的 Liouvillian 空间, 它既可以是么正的也可以是非么正的动力学; 再次, 选择某物理量 $\hat{O}$ 对量子探针进行测量; 最后, 从测量的结果估算 θ 的值与误差. 不同 $\hat{O}$ 得到的误差不同, 根据量子参数估计理论, 优化所有的 $\hat{O}$ 得到的 θ 的终极误差为量子 Cramér-Rao 界限 $\delta\theta = (\mathcal{N}\mathcal{F}_\theta)^{-1/2}$, 其中 $\mathcal{N}$ 为实验次数, $\mathcal{F}_\theta = \text{Tr}(\hat{L}_\theta^2 \rho_\theta)$ 为量子 Fisher 信息, 式中的 $\hat{L}_\theta$ 由 $\partial_\theta \rho_\theta = (\hat{L}_\theta \rho_\theta + \rho_\theta \hat{L}_\theta)/2$ 决定^[27-30]. 量子 Fisher 信息描述了 ρ_θ 含有的 θ 的最大信息量. 对连续变量谐振子的 Gaussian 态^[31], 其 Wigner 特征函数 $\chi(\gamma) \equiv \text{Tr}[\rho \hat{D}(\gamma)] = \exp(-\frac{1}{4} \times \gamma^\dagger \sigma \gamma - i \mathbf{d}^\dagger K \gamma)$ 具备二次型的特点, 其中 $\gamma = (\gamma, \gamma^*)^T$, $K = \text{diag}(1, -1)$ 以及平移矢量 $\mathbf{d}$ 和协方差矩阵 σ 的元素分别为 $d_i = \text{Tr}(\rho \hat{A}_i)$ 和 $\sigma_{ij} = \text{Tr}[\rho \{\Delta \hat{A}_i, \Delta \hat{A}_j^\dagger\}]$, 其中 $\hat{A} = (\hat{a}, \hat{a}^\dagger)^T$ 和 $\Delta \hat{A}_i = \hat{A}_i - d_i$, 此时该态的量子 Fisher 信息

$$\mathcal{F}_\theta = \frac{1}{2} [\text{vec}(\partial_\theta \sigma)]^\dagger \mathcal{M}^{-1} \text{vec}(\partial_\theta \sigma) + 2(\partial_\theta \mathbf{d})^\dagger \sigma^{-1} \partial_\theta \mathbf{d}, \quad (50)$$

其中 $\mathcal{M} = \sigma^* \otimes \sigma - K \otimes K$, σ^* 为 σ 的复共轭.

为了对处于热平衡态的热库温度进行测量, 选择初态处于相干态的量子谐振子为量子探针, 其哈密顿量为方程 (1)–(4), 初态为 $\rho_{\text{tot}}(0) = |\alpha_0\rangle\langle\alpha_0| \otimes \frac{\exp(-\beta \hat{H}_E)}{Z}$. 编码过程由该谐振子量子探针与热库的耦合实现, 其动力学由主方程 (13) 支配. 谐振子量子探针在相干态初态下的精确时间演化解为 (20) 式, 将其代入方程 (50) 可得

$$\mathcal{F}_T(t) = M(t)[\partial_T v(t)]^2/v(t). \quad (51)$$

可以证明, 该量子 Fisher 信息的数值可通过测量谐振子的激发数算符 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ 得到饱和. 在 Born-Markovian 近似下, 由 $u_{MA}(t) = e^{-[\kappa + i(\omega_0 + \Delta(\omega_0))]t}$ 和 $v_{MA}(t) = \bar{n}(\omega_0)(1 - e^{-2\kappa t})$, 可得

$$\mathcal{F}_T^{MA}(t) = \bar{F}_T(\omega_0) \frac{\bar{n}(\omega_0) + 1}{\bar{n}(\omega_0) + (1 - e^{-2\kappa t})^{-1}}, \quad (52)$$

其中 $\bar{F}_T(\omega_0) \equiv (\beta \hbar \omega_0)^2 \bar{n}(\omega_0)[1 + \bar{n}(\omega_0)]/T^2$ 和 $\bar{n}(\omega) =$

$(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$, 可见 $\mathcal{F}_T^{\text{MA}}(t)$ 随着时间演化趋于 $\bar{F}_T$, 其恰为 Gibbs 热平衡态 $\rho_{\text{MA}}(\infty) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}_S)}{Z_S}$ 的量子 Fisher 信息; 我们还可以发现在高温极限下 $\lim_{T \rightarrow \infty} \bar{F}_T(\omega_0) = T^{-2}$, 它被称作 Landau 界限; 在低温极限下, $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{F}_T(\omega_0) = 0$, 说明 Born-Markovian 近似下, 该量子测量仪得到的误差存在低温发散的问题.

在非马尔科夫动力学下, 第 2.2 节已经证明, 量子谐振子的非平衡动力学敏感地依赖于它与热库形成的复合系统的能谱特征, 伴随着束缚态的形成, 谐振子将展现异常的量子耗散行为. 将方程 (23) 和方程 (24) 代入方程 (51) 可得

$$\mathcal{F}_T(\infty) \leq M(\infty) \int_0^\infty d\omega \bar{F}_T(\omega) A_\omega(\infty) [1 + \bar{n}(\omega)], \quad (53)$$

其中, $A_\omega(\infty) = \Theta(\omega) + \mathcal{Z}^2 J(\omega) / (\omega - E_b)^2$. 首先, $\int_0^\infty d\omega A_\omega(\infty) = 1 - \mathcal{Z}^2$ 和 $\lim_{T \rightarrow \infty} \bar{F}_T(\omega) = T^{-2}$ 使得方程 (53) 在高温极限下约化为 $\lim_{T \rightarrow \infty} \mathcal{F}_T(\infty) \leq [1 - \mathcal{Z}^2 M(\infty)] T^{-2}$, 它与 Born-Markovian 近似下的 Landau 界限 (52) 一致. 其次, 可以发现 $v(\infty)$ 与 $A_\omega(\infty)$ 在形成束缚态的临界点处具有红外发散, 因此方程 (53) 的积分由红外频段主导, 利用在形成束缚态的临界点处 $\lim_{\omega \rightarrow 0} \bar{F}_T(\omega)|_{\text{CP}} = T^{-2}$, 可将方程 (53) 转化为

$$\mathcal{F}_T(\infty)|_{\text{CP}} \leq T^{-2}. \quad (54)$$

该标度关系对所有的温度均成立.

图 5 画出了不同温度和截止频率 ω_c 的量子 Fisher 信息, 在高温极限下, 量子 Fisher 信息的数值结果趋于 $[1 - \mathcal{Z}^2 M(\infty)] T^{-2}$, 如红色实线所示.

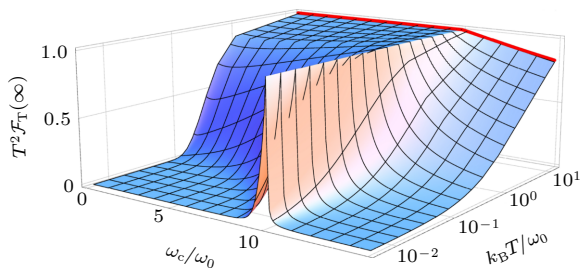


图 5 不同温度和截止频率 ω_c 的量子 Fisher 信息, 在 $\omega_c = 10\omega_0$ 处形成束缚态. 红色实线为 $[1 - \mathcal{Z}^2 M(\infty)] T^{-2}$. 摘自文献 [17]

Fig. 5. Quantum Fisher information for different temperatures and cutoff frequencies ω_c . A bound state is formed at $\omega_c = 10\omega_0$. The red solid line represents $[1 - \mathcal{Z}^2 M(\infty)] T^{-2}$. This figure is adapted from Ref. [17].

在形成束缚态的临界点处, 量子 Fisher 信息与温度的标度在全温区均服从方程 (54) 的形式, 说明该量子测温仪利用形成束缚态的临界性成功地克服传统量子测温仪低温误差发散的问题.

4.2 量子热机

经典 Carnot 热机的一个循环包含四个冲程过程, 如图 6 所示. 经典 Carnot 热机效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (55)$$

受制于热力学第二定律, Carnot 效率是传统经典热机所能达到的最高热-功转化效率. 近年来, 如何设计出超越传统经典热机效率的方案获得了广泛关注 [32–36].

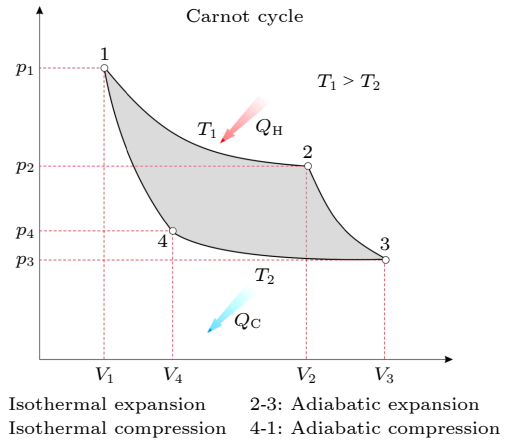


图 6 Carnot 循环中四个冲程在压强-体积图的表示, 其中 $T_1 = T_h$ 以及 $T_2 = T_c$

Fig. 6. Representation of the four strokes of a Carnot cycle in the pressure-volume diagram, where $T_1 = T_h$ and $T_2 = T_c$.

受微脉塞 (micromaser) 和无反转激光的启发, 2003 年, Scully 等 [8] 提出一种光量子 Carnot 热机, 如图 7 所示, 其效率可超越 Carnot 效率. 该热机的工作物质是腔中光子, 腔具有一个活动的腔壁作为活塞, 在辐射压作用下腔中的光子可推动活塞运动, 光子感受到的高温热源由一串原子组成, 原子具有三能级的结构: 由一个激发态 $|a\rangle$ 和两个近简并的基态 $|b\rangle$ 和 $|c\rangle$ 组成. 四个循环如下.

1) 等温膨胀 $1 \rightarrow 2$: 处于由高温 T_h 决定的热激发态 $\rho = \sum_{j=a,b,c} P_j |j\rangle\langle j| + (\rho_{bc}|b\rangle\langle c| + \text{h.c.})$ 的原子串级联飞行穿过腔, 使得腔中光子达到热平衡态, 其对应的平均光子数为

$$\bar{n}_\phi = \bar{n}(1 - \bar{n}\varepsilon \cos \phi), \quad (56)$$

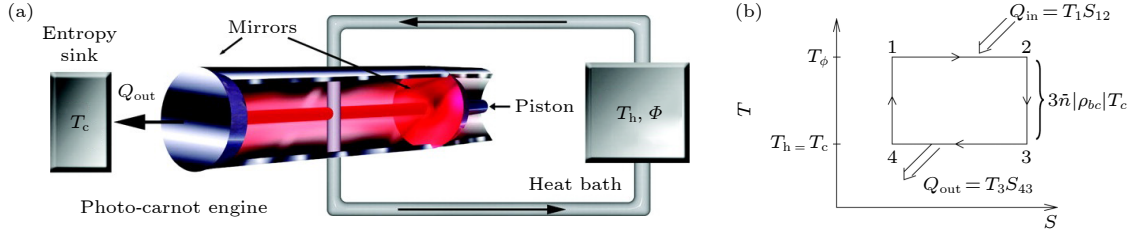


图 7 (a) 光子 Carnot 热机示意图; (b) (a) 图对应的热力学循环在温度-熵图中的表示. 摘自文献 [8]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the photonic Carnot heat engine; (b) corresponding thermodynamic cycle represented in the temperature-entropy diagram. This figure is adapted from Ref. [8].

其中 $\bar{n} = \left(\frac{P_b + P_c}{2P_a} - 1 \right)^{-1}$, $\rho_{bc} = |\rho_{bc}| \cos \phi$ 和 $\varepsilon = \frac{2|\rho_{bc}|}{P_b + P_c}$. 考虑 $\bar{n} = (e^{\hbar\Omega_1/k_B T_h} - 1)^{-1} \approx k_B T_h / \hbar\Omega$, 其中 Ω_1 为光子的频率, 故光子温度可以写为

$$T_\phi = T_h(1 - \bar{n}\varepsilon \cos \phi). \quad (57)$$

2) 绝热膨胀 $2 \rightarrow 3$: 关闭原子流, 腔场光子频率由 Ω_1 变为 Ω_2 .

3) 等温压缩 $3 \rightarrow 4$: 与熵源接触发生等温 T_c 压缩.

4) 绝热压缩 $4 \rightarrow 1$: 腔场频率由 Ω_2 恢复至 Ω_1 . 光子热机效率定义为 $\eta_\phi = (Q_{in} - Q_{out})/Q_{in} = (T_\phi S_{12} + T_c S_{43})/T_\phi S_{12}$, 在高温 $k_B T \gg \hbar\Omega$ 与微弱膨胀极限 $\Omega_1 - \Omega_2 \ll \Omega$ 下, $S_{12} = S_{43} = k_B(\Omega_1 - \Omega_2)/\Omega$, 则可得

$$\eta_\phi = 1 - \frac{T_c}{T_h} - \frac{T_c}{T_h} \varepsilon \cos \phi = \eta - \frac{T_c}{T_h} \varepsilon \cos \phi. \quad (58)$$

可以发现, 当 $\phi = \pi$ 时, η_π 达到最大, 且可以超越 Carnot 效率 η_C . 由于 ϕ 是密度矩阵非对角元的相位, 它的取值不为零代表存在量子相干性, 这个结果意味着量子相干性可以作为提升热机效率的资源.

文献 [9] 以量子谐振子为工作物质提出量子 Otto 热机, 利用量子压缩特性, 其效率也可以超越 Carnot 效率. 其四冲程循环为:

1) 等熵压缩 $A \rightarrow B$: 谐振子在循环起始点 A 时, 处于频率为 ω_1 与反向温度为 β_1 的热平衡态, 其平均能量

$$\langle \hat{H} \rangle_A = \frac{\hbar\omega_1}{2} \coth \left(\frac{\beta_1 \hbar\omega_1}{2} \right). \quad (59)$$

然后谐振子的频率从 A 到 B 通过么正的方式增加为 ω_2 , 其熵不变. B 点的平均能量为

$$\langle \hat{H} \rangle_B = \frac{\hbar\omega_2}{2} Q_1^* \coth \left(\frac{\beta_1 \hbar\omega_1}{2} \right), \quad (60)$$

其中 Q_1^* 称为绝热因子 (adiabaticity factor) [37–39],

它可以用于度量频率从 ω_1 变化到 ω_2 过程中的非绝热效应. 对于绝热情况, $Q_1^* = 1$; 非绝热情况下, $Q_1^* \neq 1$. 对于给定的频率驱动方式 $\omega(t)$, Q_1^* 的具体表达式可以在文献 [38,39] 中找到.

2) 高温热化 $B \rightarrow C$: 谐振子与反向温度为 $\beta_2 < \beta_1$ 与压缩度为 r 的高温压缩热源相接触, 达到平衡时, 谐振子处于压缩热态, 其平均声子数 $\langle \hat{n}(\beta_2, r) \rangle = \langle \hat{n} \rangle + (2\langle \hat{n} \rangle + 1) \sinh^2 r$, 其中 $\langle \hat{n} \rangle = [\exp(\hbar\omega_2\beta_2) - 1]^{-1}$, C 点的平均能量为

$$\langle \hat{H} \rangle_C = \hbar\omega_2 \langle \hat{n}(\beta_2, r) \rangle = \frac{\hbar\omega_2}{2} \coth \left(\frac{\beta_2 \hbar\omega_2}{2} \right) \Delta H(r), \quad (61)$$

其中 $\Delta H(r) = 1 + (2 + 1/\langle \hat{n} \rangle) \sinh^2 r$.

3) 等熵膨胀 $C \rightarrow D$: 谐振子的频率以么正演化的方式从 Ω_2 减小到 Ω_1 . D 点的平均能量为

$$\langle \hat{H} \rangle_D = \frac{\hbar\omega_1}{2} Q_2^* \coth \left(\frac{\beta_2 \hbar\omega_2}{2} \right) \Delta H(r), \quad (62)$$

其中 Q_2^* 是该过程中的绝热因子.

4) 低温冷却 $D \rightarrow A$: 谐振子与反向温度为 β_1 的热源相接触达到平衡, 又恢复至 A 点的频率为 ω_1 与反向温度为 β_1 的热平衡态.

谐振子的总做功为 $W = \langle \hat{H} \rangle_B - \langle \hat{H} \rangle_A + \langle \hat{H} \rangle_D - \langle \hat{H} \rangle_C$, 吸收的总热为 $Q = \langle \hat{H} \rangle_B - \langle \hat{H} \rangle_C$, 热机效率定义为总的做功除以吸收的热量

$$\eta = 1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \frac{\coth \left(\frac{\beta_1 \hbar\omega_1}{2} \right) - Q_2^* \coth \left(\frac{\beta_2 \hbar\omega_2}{2} \right) \Delta H(r)}{Q_1^* \coth \left(\frac{\beta_1 \hbar\omega_1}{2} \right) - \coth \left(\frac{\beta_2 \hbar\omega_2}{2} \right) \Delta H(r)}. \quad (63)$$

考虑绝热演化 $Q_{1/2}^* = 1$ 与高温极限 $\hbar\beta_i\omega_i \ll 1$, 可以发现当 $\omega_2/\omega_1 = \sqrt{\beta_1(1 + 2 \sinh^2 r)/\beta_2}$ 时, 热机效率达到最大

$$\eta^* = 1 - \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_1(1 + 2 \sinh^2 r)}}, \quad (64)$$

当 $r = 0$ 时, 该效率达到 $\eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{\beta_2/\beta_1}$, 这正好和 Curzon-Ahlborn 效率的表达式相同. 这里需要强调 Curzon-Ahlborn 效率指的是有限时间热机在输出功率最大时所对应的热-功转化效率, 这与 (64) 式中 η^* 的物理含义并不完全相同.

图 8 画出了量子 Otto 热机最佳效率 η^* 与相应的 Carnot 效率随热源压缩度 r 的变化图, 从中可见, 在有限的压缩区间, η^* 可以超越相应的 Carnot 效率. 这个结果看似是违背了热力学第二定律, 但传统的 Carnot 效率定义的前提是: 与工作物质交换热量的高、低温热库均处于热平衡态, 从而具有明确的温度定义. 如果热库处于非平衡稳态, 则该热库的温度原则上没有良好的定义. 在这种情况下, 自然也无法定义涉及非平衡热库的热循环的 Carnot 效率. 若强行沿用传统定义, 就会出现效率超越 Carnot 效率的、违背热力学第二定律的结果. 类似这样的“反常”现象在文献 [9,40,41] 中均有报道. 针对这个问题, 一个可行的解决方案是结合非平衡热库的统计特征, 定义一个有效温度, 进而给出一个广义的 Carnot 效率. 文献 [9] 发现热机的最佳效率虽然可以超越传统 Carnot 效率, 但始终低于广义 Carnot 效率, 这表明热力学第二定律得到了恢复.

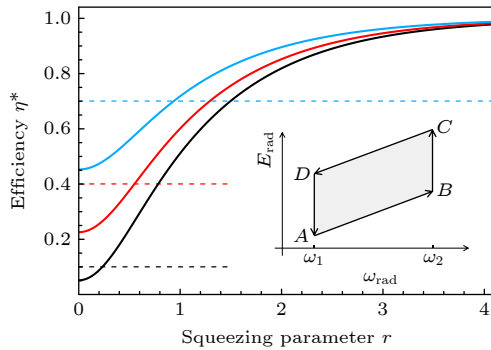


图 8 量子 Otto 热机最佳效率随热源压缩度 r 的变化图, 虚线为相应的 Carnot 效率, 曲线自上而下分别代表 $\beta_2/\beta_1 = 0.9, 0.6$ 和 0.3 . 摘自文献 [9]

Fig. 8. The Optimal efficiency of quantum Otto heat engine as a function of the reservoir compression parameter r . The dashed line represents the corresponding Carnot efficiency. The curves from top to bottom correspond to $\beta_2/\beta_1 = 0.9, 0.6$, and 0.3 , respectively. This figure is adapted from Ref. [9].

此外, 量子压缩是一种十分宝贵的量子资源, 其制备与维持均需消耗大量外界能量, 因此在计算效率时原则上应将这部分能量纳入考量. 然而, 文

献 [9] 并未考虑这一因素. 在该文设计的热循环中, 假设高温热源已经处于压缩热态, 即制备过程已经完成, 且该压缩热态是一个稳态, 从而忽略了维持量子压缩所需的能量成本. 至于计入制备与维持量子压缩所需能量后结果会如何变化是一个具有重要物理意义且尚未完全解决的难题.

4.3 量子制冷机

除了前文介绍的量子热机, 量子制冷机是另一类重要的量子热力学器件, 量子吸收制冷 (quantum absorption refrigeration) 是其中非常典型的一种制冷方案. 与传统吸收制冷机类似, 它利用多个热库的温度梯度, 在无外部功输入的条件下实现制冷, 为研究微观尺度热力学循环提供了另一种重要的模型系统 [42,43]. 量子吸收制冷机的思想可追溯至 Scovil 和 Schulz-DuBois 对三能级微波激光器作为热机的研究 [42], 随后 Geusic 等 [44] 利用三能级系统确立了量子 Carnot 循环的等价模型. Linden 等 [45] 则提出了几种少体自洽制冷机的构造方案. 上述奠基性工作激发了后续对量子吸收制冷机的基本原理 [42,46,47] 和技术应用 [48–50] 的广泛探索.

最基本的量子吸收制冷机模型是一个三能级系统, 其三个能级分别记为 $|0\rangle$, $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$, 对应的能量分别为 $0 = E_0 < E_1 < E_2$. 定义跃迁频率 $\omega_c \equiv (E_1 - E_0)/\hbar$, $\omega_w \equiv (E_2 - E_1)/\hbar$, $\omega_h \equiv (E_2 - E_0)/\hbar$, 满足能量守恒条件 $\omega_h = \omega_c + \omega_w$, 其哈密顿量写为

$$\hat{H}_S = \hbar\omega_c|1\rangle\langle 1| + \hbar\omega_h|2\rangle\langle 2|. \quad (65)$$

为实现制冷循环, 该三能级系统需要与三个处于不同温度的玻色热库耦合, 其中功库 (w) 和 $|1\rangle, |2\rangle$ 两个能级耦合, 热库 (h) 和 $|0\rangle, |2\rangle$ 能级耦合, 冷库 (c) 和 $|0\rangle, |1\rangle$ 能级耦合 [42], 三个库的温度满足 $T_w > T_h > T_c$. 在 Born-Markov 近似下, 系统的约化动力学由量子主方程描述:

$$\dot{\rho} = -i\hbar[\hat{H}_S, \rho] + \sum_{\alpha=c,h,w} \hat{\mathcal{L}}_{\alpha}[\rho], \quad (66)$$

其中 $\hat{\mathcal{L}}_{\alpha}[\rho] = \gamma_{\alpha}(1 + \bar{n}_{\alpha})(2\hat{L}_{\alpha}\rho\hat{L}_{\alpha}^{\dagger} - \hat{L}_{\alpha}^{\dagger}\hat{L}_{\alpha}\rho - \rho\hat{L}_{\alpha}^{\dagger}\hat{L}_{\alpha}) + \gamma_{\alpha}\bar{n}_{\alpha}(2\hat{L}_{\alpha}^{\dagger}\rho\hat{L}_{\alpha} - \hat{L}_{\alpha}^{\dagger}\hat{L}_{\alpha}\rho - \rho\hat{L}_{\alpha}^{\dagger}\hat{L}_{\alpha})$ 为库 α 的 Lindblad 耗散项, γ_{α} 为耗散率, $\bar{n}_{\alpha} \equiv [e^{\hbar\omega_{\alpha}/(k_B T_{\alpha})} - 1]^{-1}$ 为共振频率下的平均热光子数. 三个库的跳跃算符分别为 $\hat{L}_c = |0\rangle\langle 1|$, $\hat{L}_w = |1\rangle\langle 2|$, $\hat{L}_h = |0\rangle\langle 2|$. 由此可定义各库流入系统的平均热流 $J_{\alpha} \equiv \text{Tr}\{\hat{H}_S\hat{\mathcal{L}}_{\alpha}[\rho]\}$, 其中 $J_c > 0$ 表示系统持续从冷库抽取热量, 实现

制冷, 制冷功率即为 J_c . 上述三能级制冷机的工作原理可通过虚拟温度 (virtual temperature) 的图像来获得更直观的理解^[42,45]. 首先, 暂时令冷库与系统的耦合强度趋于零 $\gamma_c \rightarrow 0$, 此时系统仅与功库和热库交换能量. 记系统三个能级的布居占据概率分别为 p_0, p_1, p_2 , 弱耦合极限下每个库分别与各自的共振跃迁能级达到平衡, 满足局域细致平衡条件: $\frac{p_2}{p_0} = e^{-\hbar\omega_h/(k_B T_h)}$, $\frac{p_2}{p_1} = e^{-\hbar\omega_w/(k_B T_w)}$. 联立消去 p_2 , 立即得到 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 能级的布居比为 $p_1/p_0 = e^{-[\hbar\omega_h/(k_B T_h) - \hbar\omega_w/(k_B T_w)]}$. 这一分布可以被等价为一个频率为 ω_c 的有效二能级系统处于 $e^{-\hbar\omega_c/(k_B T_v)}$ 的热平衡态时的布局分布, 其中温度

$$T_v = \frac{\omega_h - \omega_w}{\omega_h/T_h - \omega_w/T_w}, \quad (67)$$

称为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 能级的虚拟温度. 然后打开系统和冷库的真实耦合, 按照上述分析, 这等效于一个温度为 T_v 的有效二能级和温度为 T_c 的冷库耦合. 当系统参数使得虚拟温度 $T_v < T_c$ 时, 形成冷库到系统的非平衡热流, 整个循环的净效果是热量被从低温冷库抽运到高温热库, 从而实现了对外库的主动制冷; 当 $T_v = T_c$ 时为可逆点, 整个体系达到全局热力学平衡, 制冷功率严格为零. 此外制冷的性能系数定义为从冷库抽取的热量与从功库输入的热量之比 $\epsilon \equiv J_c/J_w$. 当系统达到稳态时各能级布居数不再改变, 即通过冷库跃迁与功库跃迁的净粒子流相等 $J_c/(\hbar\omega_c) = J_w/(\hbar\omega_w)$, 故有 $\epsilon = \omega_c/\omega_w$. 这一性能系数的理论上限由 Carnot 极限给出^[43]:

$$\epsilon \leq \epsilon_C = \frac{T_c(T_w - T_h)}{T_w(T_h - T_c)}, \quad (68)$$

其中 ϵ_C 为 Carnot 性能系数. 该极限仅在制冷功率趋于零的可逆条件下才能达到, 在有限功率的实际工况下, 性能系数将受到更严格的限制. Correa 等^[44,51] 针对一类广泛的量子吸收制冷机, 证明了最大冷却功率下的性能系数满足普适界限 $\epsilon_* \leq \frac{d_c}{d_c + 1} \epsilon_C$, 其中 d_c 为冷库的几何空间维度. 这一结果揭示了有限功率下制冷性能系数与 Carnot 极限之间存在由库的空间维度决定的严格差距.

除了三能级模型, 量子吸收制冷机的理论架构已向更复杂与可拓展的方向发展, 先后出现了基于两量子比特、四量子点、噪声辅助以及 Josephson 电路等多样化设计方案^[43,46,52-54]. 在实验实现方面, 量子吸收制冷机已在如离子阱体系^[47]、超导电路

平台^[55] 以及核磁共振体系中得到了验证^[50]. 此外, Nie 等^[56] 实验展示了即使在系统和热库温度相同的情况下, 利用两个热化通道的不定因果序也可实现冷却. 这些实验既验证了虚拟温度、噪声辅助输运等核心概念, 也为未来将量子制冷机集成于量子处理器或传感器提供了技术基础.

4.4 量子电池

人们对能源需求的持续增长与环境问题的日益关注激发了对变革性储能装置的研究兴趣. 传统电池主要基于电化学原理, 在过去几十年里, 小型化的电池成了推动电子产品更新换代的内在驱动, 新能源汽车的快速发展也对大功率电池提出了新要求. 虽然研发先进材料优化现有设备性能可解燃眉之急, 但突破固有原理设计全新设备架构才是长久之计. 人们期待通过微观系统以纠缠为代表量子特性与自下而上的全新原子制造工艺, 形成更小尺寸、更强充电功率、更高容量和更大可提取功的新原理储能装置——量子电池^[11,57-59]. 它的前瞻性研究预示了其对推动未来转变能源类型和克服能源挑战的巨大潜力. 不同于传统电池的电化学反应, 它通过微观系统的量子能级存储能量, 是一种绿色、安全、无污染的可持续储能装置, 有望成为替代当今广泛使用的电池的下一代技术. 量子电池包括充电、存储和放电三个过程. 充电过程既可由经典场给量子电池提供能量来实现, 也可由另一量子系统作为充电器、与量子电池相干耦合进行能量转移来实现. 充电功率指单位时间内充入的能量, 是衡量量子电池性能的重要指标. 研究发现, 由 N 个二能级原子构成的量子电池, 得益于量子纠缠, 其充电功率与 N 的标度关系为 $P \propto N^{3/2}$, 而现行电池功率与电池芯片个数仅呈线性关系, 说明量子电池充电功率是现行电池的 $\sqrt{N}$ 倍^[60]. 需要指出的是, 文献^[60] 所报道的 Dicke 量子电池充电功率 $P \propto N^{3/2}$ 的 $\sqrt{N}$ 增强, 其物理起源在该领域内已有深入讨论. 后续研究表明^[61,62], 该标度关系源自二能级系统通过共同腔模介导的有效长程相互作用所产生的集体效应, 而非严格意义上的量子纠缠或量子相干性. Xu 和 Li^[63] 进一步指出, 该增强依赖于耦合强度 $\bar{\lambda}$ 不随 N 变化的假设, 等价于腔模体积固定时提高二能级系统密度, 若固定二能级系统密度, 即 $\bar{\lambda} \propto 1/\sqrt{N}$, 则增强消失. Ferraro 等^[64] 在回复中认可了这一分析, 同时强调充电功

率的标度提升虽并非源于量子纠缠, 但仍是集体效应的结果, 且诸多实验场景中固定腔体积增加原子数是可行的, 因此该集体增强仍具有现实意义. 这一讨论也促使后续工作转向寻找具有真正量子优势的量子电池方案^[65,66].

在不考虑环境影响的前提下, 一个具有离散能谱的量子系统可以实现长时能量存储. 由多个这样的系统可以构成一个多体量子电池, 其充电效率由具体的充电方案来决定, 包括并行充电和集体充电两种. 如图 9(a) 所示, 并行充电方案中每一个系统均和一个独立的腔耦合, 将腔作为充电器对单个量子电池进行并行充电; 如图 9(b) 所示, 集体充电方案中多个系统与同一个腔耦合, 利用腔作为充电器对多体量子电池进行集体充电. 以二能级系统为例, 这两种充电方案对应的复合系统哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_{\lambda_t}^{(N)} = \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar\omega_a \hat{J}_z + 2\hbar\omega_c \lambda_t \hat{J}_x (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad (69)$$

其中 $\hat{a}^\dagger$ ($\hat{a}$) 为腔内频率为 ω_c 光子的产生 (湮灭) 算符, $\hat{J}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i^N \hat{\sigma}_i^\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) 是 N 个跃迁频率为 ω_a 的二能级系统的集体自旋算符. λ_t 是表征二能级系统与腔耦合强度的无量纲量. 如图 9(c) 所示, 当 $0 < t < \tau_c$ 时, $\lambda_t = \bar{\lambda}$, 对应充电过程; 当 $\tau_c < t < \tau_c + \tau_s$ 时, $\lambda_t = 0$, 对应储能过程; 当 $\tau_c + \tau_s < t < \tau_c + \tau_s + \tau_d$ 时, $\lambda_t = \bar{\lambda}$, 对应放电过程. 假设初始时所有二能级系统均处于基态且腔处于 Fock 态 $|N\rangle$.

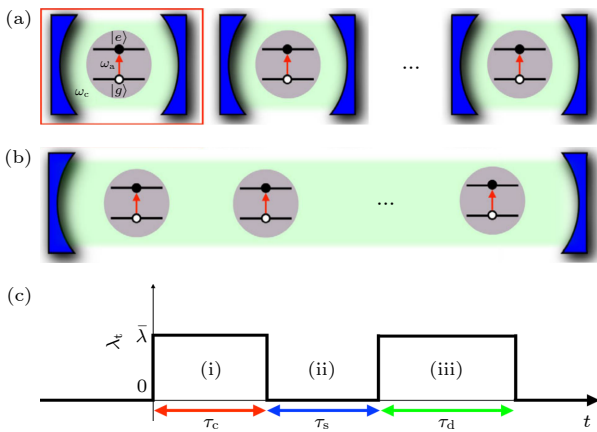


图 9 (a) 并行充电方案示意图; (b) 集体充电方案示意图; (c) 充电、储能和放电过程. 摘自文献 [60]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of the parallel charging protocol; (b) schematic diagram of the collective charging protocol; (c) charging, storage, and discharging processes. This figure is adapted from Ref. [60].

当 $N = 1$ 时, 方程 (69) 对应 Rabi 电池的并行充电方案, 其存储的能量和平均充电功率分别为

$$E_{\bar{\lambda}}^{(//)}(\tau_c) = \hbar\omega_c N \mathcal{F}_E(\bar{\lambda}) \propto N, \quad (70)$$

$$P_{\bar{\lambda}}^{(//)}(\tau_c) = \hbar\omega_c^2 N \mathcal{F}_P(\bar{\lambda}) \propto N, \quad (71)$$

其中 $\mathcal{F}_E(\bar{\lambda})$ 和 $\mathcal{F}_P(\bar{\lambda})$ 是关于 $\bar{\lambda}$ 的无量纲函数. 因此 Rabi 电池与现行电池相比, 其充电功率并无优势. 当 $N \neq 1$ 时, 方程 (69) 对应 Dicke 电池的集体充电方案, 其存储的能量和平均充电功率分别为

$$E_{\bar{\lambda}}^{(\#)}(\tau_c) = \hbar\omega_c [\langle \Psi_{\bar{\lambda}}^{(N)}(\tau_c) | \hat{J}_z | \Psi_{\bar{\lambda}}^{(N)}(\tau_c) \rangle - \langle \Psi_{\bar{\lambda}}^{(N)}(0) | \hat{J}_z | \Psi_{\bar{\lambda}}^{(N)}(0) \rangle], \quad (72)$$

$$P_{\bar{\lambda}}^{(\#)}(\tau_c) = \frac{E_{\bar{\lambda}}^{(\#)}(\tau_c)}{\tau_c}. \quad (73)$$

如图 10 所示, 集体充电方案中最大储能以 N^{-1} 比例缩放后会随着 N 的增大迅速收敛到一个渐进值, 说明 $E_{\bar{\lambda}}^{(\#)} \propto N$; 最大平均充电功率以 $N^{-3/2}$ 比例缩放后也会随着 N 的增大迅速收敛到一个渐进值, 说明 $P_{\bar{\lambda}}^{(\#)} \propto N^{3/2}$. 因此 Dicke 电池与现行电池相比, 其充电功率具有 $\sqrt{N}$ 的量子优势. 这一量子优势的体现得益于由腔光子介导的多个二能级系统的集体效应.

然而, 量子系统自身面临的脆弱性使得量子电池的实现面临两大挑战. 一方面, 量子电池会不可避免地与外界环境耦合, 从而引起量子相干性丢失, 即退相干, 它导致量子电池的自发放电, 即量子电池的老化. 另一方面, 在充电过程, 微观系统间的耦合强度会随距离增大而快速衰减, 这使得量子电池与充电器之间的距离要非常小, 才可有效转移能量; 同时这种诉诸量子电池-充电器相干耦合的充电方式也不可避免地受到退相干影响而失效. 因此, 寻求更鲁棒的可集成量子物态、更稳定的量子调控手段和更抗退相干的新原理器件方案, 为量子电池所需的架构提供支持是本领域的关键科学问题. 文献 [67] 提出了一种基于一维波导共同环境诱导的远距离充电和退相干抑制的新型量子电池方案, 如图 11 所示, 两个二能级系统分别作为充电器和量子电池, 被放置在一个矩形金属波导中. 充电器与量子电池的间距远大于其偶极-偶极相互作用的距离, 因此二者无法实现直接的能量转移. 波导中的电磁场作为充电器和量子电池的共同环境, 与二者耦合形成复合系统. 图 11 中复合系统

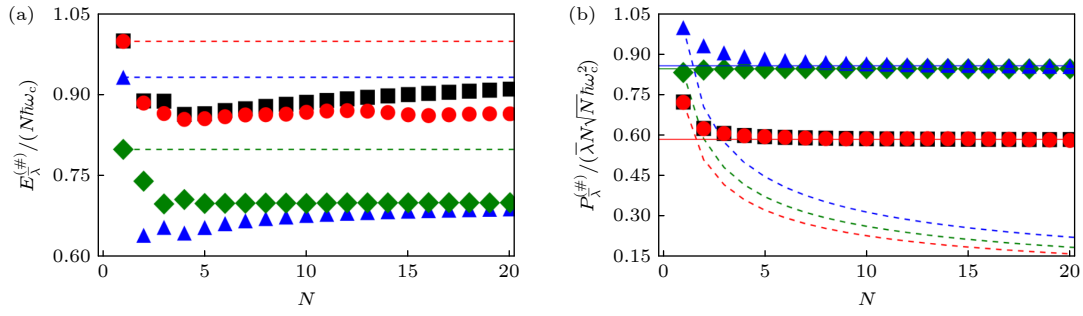


图 10 (a) 最大储能 $E_{\lambda}^{(\#)}$ 随量子电池个数 N 的变化情况; (b) 最大平均充电功率 $P_{\lambda}^{(\#)}$ 随量子电池个数 N 的变化情况. 黑色方块对应 $\bar{\lambda}$ 取值为 0.05 时 Tavis-Cummings 模型的结果, 红色圆形、蓝色三角、绿色菱形分别对应 $\bar{\lambda}$ 取值为 0.05, 0.5, 2.0 时 Dicke 模型的结果, 红色、蓝色、绿色虚线分别对应 $\bar{\lambda}$ 取值为 0.05, 0.5, 2.0 时 Rabi 模型的结果. 摘自文献 [60]

Fig. 10. (a) Maximum stored energy $E_{\lambda}^{(\#)}$ as a function of the number N of quantum battery cells; (b) maximum average charging power $P_{\lambda}^{(\#)}$ as a function of the number N of quantum battery cells. The black squares correspond to the results of the Tavis-Cummings model for $\bar{\lambda} = 0.05$. The red circles, blue triangles, and green diamonds correspond to the results of the Dicke model for $\bar{\lambda} = 0.05, 0.5$, and 2.0 , respectively. The red, blue, and green dashed lines correspond to the results of the Rabi model for $\bar{\lambda} = 0.05, 0.5$, and 2.0 , respectively. This figure is adapted from Ref. [60].

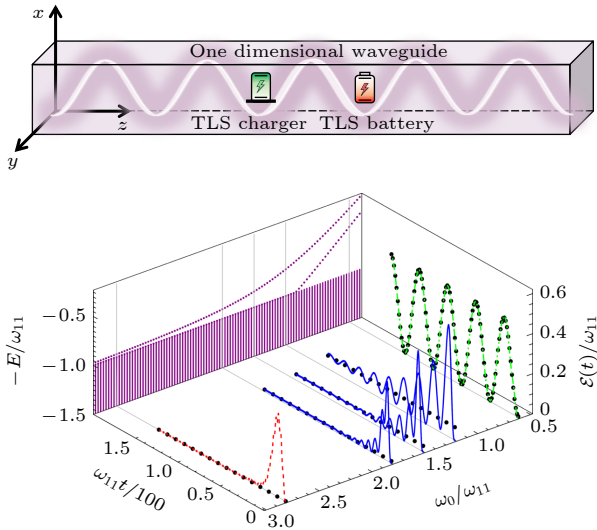


图 11 (上) 远程充电量子电池方案图; (下) 量子电池充电动力学与复合系统能谱的对应关系图: 紫色点线为系统能谱结果, 绿色点虚线、蓝色实线、红色虚线分别对应不同束缚态个数下量子电池充电动力学的模拟结果. 摘自文献 [67]

Fig. 11. (Top) Schematic diagram of the remote charging quantum battery scheme; (Bottom) correspondence between the charging dynamics of the quantum battery and the energy spectrum of the composite system: The purple dotted line represents the energy spectrum of the system. The green dotted-dashed line, blue solid line, and red dashed line correspond to the results under different numbers of bound states, respectively. This figure is adapted from Ref. [67].

的能谱显示, 连续能带外会形成不同个数的孤立能级, 称作束缚态, 其对充电将带来截然不同的结果: 当无束缚态时, 量子电池的能量快速耗散到环境中, 从而发生老化; 当形成一个束缚态时, 量子电

池的能量会趋于有限值, 此时虽然实现了能量转移, 但并未达到完全的持续充电; 当形成两个束缚态时, 量子电池能量持续振荡, 且最大储能不会发生自发损耗, 从而实现了抗老化的理想充电. 该方案实现了量子电池非接触式远距“类无线”充电, 也证实了退相干在建立电池-充电器间相干互联中的建设性作用, 有效地解决了量子电池的能量耗散问题和距离限制问题, 对于进一步推动量子电池的物理实现具有重要理论指导意义.

此外, 在量子电池的存储阶段, 电池仍会因不可避免的退相干效应而持续损失已存储的能量, 即发生所谓的自发放电. 不同于直接抑制退相干的传统方案, 文献 [68] 针对此问题提出了另一种全新的解决思路. 该工作揭示出量子电池的最大可提取功 (ergotropy)^[69] 在构成上具有不同的退相干脆弱性: 源于量子相干性的相干最大可提取功比非相干最大可提取功衰减得更慢, 因而通过主动优化两者的比例, 即使不消除退相干本身, 也能从内禀结构上增强电池对自放电的抵抗能力. 基于这一物理发现, 文献 [68] 设计了一种基于金刚石氮-空位中心 (NV 中心) 的量子电池方案, 如图 12(a) 和图 12(b) 所示, 以电子自旋作为电池工作物质, 通过微波场进行直接充电, 并借助固有的 ^{14}N 核自旋提供相干控制通道实现上述优化. 该方案的效果如图 12(c) 和图 12(d) 所示, 在无退相干时, 相干最大可提取功 $\mathcal{W}^c$ 与非相干最大可提取功 $\mathcal{W}^i$ 随充电时间交替消长, 在 $\Omega t = \pi/2$ 处 $\mathcal{W}^c$ 达到最大; 当退相干存在时, $\mathcal{W}^c$ 表现出显著优于 $\mathcal{W}^i$ 的抗噪特性, 长时稳态

下总最大可提取功几乎全部由相干部分贡献. 因此, 在充电阶段通过优化微波驱动强度 Ω 和频率失谐 Δ , 并结合射频场将 ^{14}N 核自旋制备到特定的初始叠加态, 可使量子电池的相干性达到最大, 此时相干可提取功在总可提取功中的占比可达 100%, 从而将电池的存储能力切换到最抗退相干的模式, 量子电池的自放电被有效抑制. 这一工作的重要意义在于, 它将解决自放电问题的出发点从

“退相干控制”转变为对“电池内禀属性”的设计, 为下一代量子电池的鲁棒性设计提供了一条概念上的全新范式. 该方案充分发挥了 NV 中心相干时间长、操控精度高和可集成性强的优势, 是固态量子电池抵御退相干、实现长时能量存储的有力候选方案. 近期对 NV 中心电子自旋的相干与非相干最大可提取功的实验测量^[70] 也为该方案的物理实现提供了直接的技术支撑.

5 总结与展望

量子热力学作为热力学、量子力学、能源科学及信息科学交叉融合的新兴前沿领域, 正在深刻重构人们对热力学定律的微观理解. 通过具体例子, 本文系统回顾了量子热力学在非平衡动力学、量子热化、量子涨落定理以及量子热力学器件等方面的研究进展. 介绍了量子热力学量的两次测量定义方法和热、熵与功的量子涨落定理, 阐述了利用量子效应提升量子热机与量子电池性能的基本原理. 量子热力学是一个正在快速发展的领域, 其特征是充满生机和困惑, 尚有许多关键的科学问题亟待解决, 虽然取得了长足的发展, 但如何从量子力学角度去除平衡态热力学的许多先验假设以及如何利用更多的量子设计更高性能的量子热力学器件仍然需要不断研究.

未来在量子热化研究中, 应进一步探索非马尔科夫动力学、强耦合区间以及复杂环境 (如非平衡态热库、结构环境) 中热化行为的普适性规律. 特别是, 束缚态诱导的非正则热化稳态是否可以在实验中观测并加以利用, 是一个重要的研究方向. 此外, 如何从量子信息论角度理解热化过程中的信息流失与系统-环境退纠缠, 也将推动量子热化理论与量子多体物理、量子统计力学的深度融合. 在涨落定理方面, 未来的研究应致力于在强耦合、非平衡、非马尔科夫乃至非热库环境中建立更加普适的涨落关系. 特别是在存在量子相干性、系统-环境纠缠的初始条件下, 如何定义和测量功、热与熵增, 并验证相应的涨落定理, 是理论与实验结合的关键挑战. 此外, 涨落定理在量子热机效率波动、热力学不等式以及量子功提取等实际应用中的潜力, 也值得深入挖掘. 量子热力学器件的未来发展方向主要集中在三个层面: 一是提升器件的鲁棒性与可集成性, 克服退相干与环境噪声对量子优势的削弱;

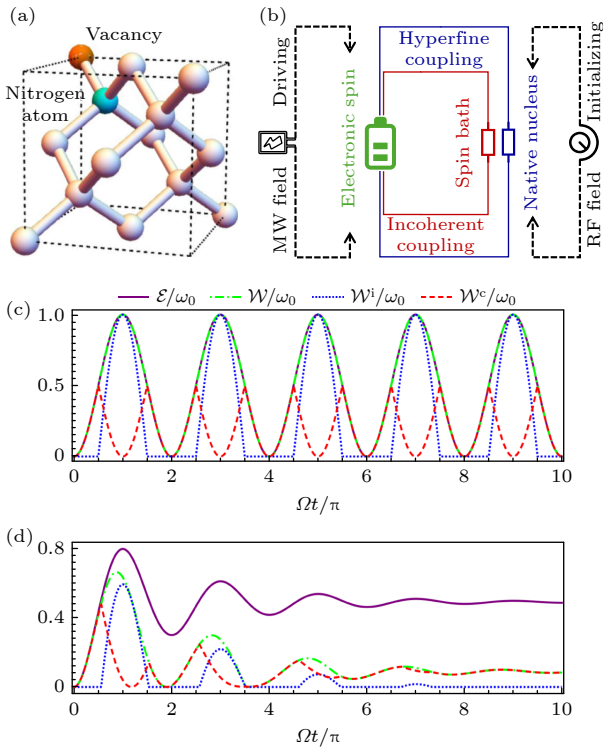


图 12 基于 NV 中心的量子电池方案与充电动力学 (a) NV 中心局域结构示意图; (b) 量子电池的工作机制; (c) 无退相干理想情形 ($\gamma = 0$) 下的充电动力学: 随着时间演化, 相干最大可提取功 W^c 与非相干最大可提取功 W^i 交替消长, 在 $\Omega t = \pi/2$ 处 W^c 达到最大, 此时电池处于半充满但量子相干性最强的状态; (d) 存在退相干情形 ($\gamma/2\pi = 0.1$ MHz) 下的充电动力学: 自放电导致总储能持续衰减, 但相干最大可提取功表现出更强的鲁棒性. 摘自文献 [68]

Fig. 12. Quantum battery (QB) scheme based on the NV center and its charging dynamics: (a) Schematic of the local structure of the NV center; (b) working mechanism of the QB; (c) charging dynamics in the ideal decoherence-free case ($\gamma = 0$): The coherent ergotropy W^c and the incoherent ergotropy W^i alternately increase and decrease with time, with W^c reaching its maximum at $\Omega t = \pi/2$, where the QB is half-charged but possesses maximal quantum coherence; (d) charging dynamics in the presence of decoherence ($\gamma/2\pi = 0.1$ MHz): Self-discharging causes a continuous decay of the total stored energy, but the coherent ergotropy exhibits stronger robustness. This figure is adapted from Ref. [68].

二是探索新型量子工作物质 (如新奇拓扑物态、任意子、时间晶体系统) 以进一步提升性能; 三是推动器件的实验实现与工程化应用, 如片上量子电池、集成量子热机、高精度量子温度计等, 力争在量子能源技术领域实现从原理验证到实用器件的跨越.

参考文献

- [1] MacFarlane A G J, Dowling J P, Milburn G J 2003 *Phil. Trans. R. Soc. A* **361** 1655
- [2] Broedersz C P, Ronceray P 2022 *Nature* **604** 46
- [3] Talkner P, Hänggi P 2016 *Phys. Rev. E* **93** 022131
- [4] Campisi M, Talkner P, Hänggi P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 210401
- [5] Esposito M, Harbola U, Mukamel S 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1665
- [6] Funo K, Quan H T 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 040602
- [7] Huang K, Zhang Q, Liu X, et al. 2026 *Phys. Rev. Lett.* **136** 050403
- [8] Scully M O, Zubairy M S, Agarwal G S, Walther H 2003 *Science* **299** 862
- [9] Roßnagel J, Abah O, Schmidt-Kaler F, Singer K, Lutz E 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 030602
- [10] Klaers J, Faelt S, Imamoglu A, Togan E 2017 *Phys. Rev. X* **7** 031044
- [11] Campaioli F, Gherardini S, Quach J Q, Polini M, Andolina G M 2024 *Rev. Mod. Phys.* **96** 031001
- [12] D'Alessio L, Kafri Y, Polkovnikov A, Rigol M 2016 *Adv. Phys.* **65** 239
- [13] Nandkishore R, Huse D A 2015 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6** 15
- [14] Manzano D 2020 *AIP Advances* **10** 025106
- [15] Gallavotti G 2016 *Eur. Phys. J. H* **41** 181
- [16] Yang C J, An J H, Luo H G, Li Y, Oh C H 2014 *Phys. Rev. E* **90** 022122
- [17] Zhang N, Chen C, Bai S Y, Wu W, An J H 2022 *Phys. Rev. Appl.* **17** 034073
- [18] Campisi M, Hänggi P, Talkner P 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 771
- [19] Wu W, An J H 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 050401
- [20] Jarzynski C, Wójcik D K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 230602
- [21] Funo K, Ueda M, Sagawa T 2018 In Binder F, Correa L A, Gogolin C, Anders J, Adesso G, editors, *Thermodynamics in the Quantum Regime: Fundamental Aspects and New Directions* (Cham: Springer International Publishing) pp249–273
- [22] Deffner S, Lutz E 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 140404
- [23] Jarzynski C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2690
- [24] Diba O, Miller H J D, Iles-Smith J, Nazir A 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 190401
- [25] Zhu W L, Wu W, Luo H G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 020501
- [26] Luo W, Wu C, Du Y, Zhao C, Yu M, Zhu P, Zhang K, Xu P 2024 *Chin. Phys. B* **33** 100305
- [27] Braunstein S L, Caves C M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3439
- [28] Giovannetti V, Lloyd S, Maccone L 2011 *Nat. Photonics* **5** 222
- [29] Giovannetti V, Lloyd S, Maccone L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 010401
- [30] Liu J, Yuan H, Lu X M, Wang X 2019 *J. Phys. A* **53** 023001
- [31] Šafránek D 2018 *J. Phys. A* **52** 035304
- [32] Zhuang J, Zou Q, Wang Z, Chen G, Sun J, Hao X, Wang C, Lu J 2026 *Chin. Phys. B* **35** 010508
- [33] Papadatos N 2023 *Chin. Phys. B* **32** 100702
- [34] Liu H, He J, Wang J 2023 *Chin. Phys. B* **32** 030503
- [35] Liu D, Hong Y, Wang J 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 080001
- [36] Li Y, Hong Y, Zhang W, Wang J 2026 *Chin. Phys. Lett.* **43** 040005
- [37] Husimi K 1953 *Prog. Theor. Phys.* **9** 381
- [38] Deffner S, Lutz E 2008 *Phys. Rev. E* **77** 021128
- [39] Deffner S, Abah O, Lutz E 2010 *Chem. Phys.* **375** 200
- [40] Huang X L, Wang T, Yi X X 2012 *Phys. Rev. E* **86** 051105
- [41] Abah O, Lutz E 2014 *Europhys. Lett.* **106** 20001
- [42] Scovil H E D, Schulz-DuBois E O 1959 *Phys. Rev. Lett.* **2** 262
- [43] Levy A, Kosloff R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 070604
- [44] Correa L A, Palao J P, Alonso D, Adesso G 2014 *Sci. Rep.* **4** 3949
- [45] Linden N, Popescu S, Skrzypczyk P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 130401
- [46] Silva R, Skrzypczyk P, Brunner N 2015 *Phys. Rev. E* **92** 012136
- [47] Maslennikov G, Ding S, Hablützel R, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 202
- [48] Hofer P P, Perarnau-Llobet M, Brask J B, Silva R, Huber M, Brunner N 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235420
- [49] Du J Y, Zhang F L 2018 *New J. Phys.* **20** 063005
- [50] Huang K, Xi C, Long X, Liu H, Fan Y A, Wang X, Zheng Y, Feng Y, Nie X, Lu D 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 210403
- [51] Correa L A, Palao J P, Adesso G, Alonso D 2013 *Phys. Rev. E* **87** 042131
- [52] Venturelli D, Fazio R, Giovannetti V 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 256801
- [53] Chen Y X, Li S W 2012 *Europhys. Lett.* **97** 40003
- [54] Kloc M, Meier K, Hadjikyriakos K, Schaller G 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 044061
- [55] Sundelin S, Aamir M A, Kulkarni V M, Castillo-Moreno C, Gasparinetti S 2026 *Nat. Commun.* **17** 359
- [56] Nie X, Zhu X, Huang K, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 100603
- [57] Wang C J, Dou F Q 2026 *Chin. Phys. Lett.* **43** 060602
- [58] Wen J, Wen Z, Peng P, Li G Q 2025 *Chin. Phys. B* **34** 100302
- [59] Li Y, Liu R F, You J B, Yang W L, Guan H 2026 *Chin. Phys. B* **35** 010303
- [60] Ferraro D, Campisi M, Andolina G M, Pellegrini V, Polini M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 117702
- [61] Andolina G M, Keck M, Mari A, Giovannetti V, Polini M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 205437
- [62] Julià-Farré S, Salamon T, Riera A, Bera M N, Lewenstein M 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023113
- [63] Xu H, Li J 2024 arXiv: 2411.04132 (quant-ph)
- [64] Ferraro D, Campisi M, Andolina G M, Pellegrini V, Polini M 2024 arXiv: 2412.01830 (quant-ph)
- [65] Rossini D, Andolina G M, Rosa D, Carrega M, Polini M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 236402
- [66] Du J, Guo Y, Li B 2025 *Phys. Rev. Res.* **7** 013151
- [67] Song W L, Liu H B, Zhou B, Yang W L, An J H 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 090401
- [68] Song W L, Wang J L, Zhou B, Yang W L, An J H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 020405
- [69] Ye B L, Li B, Wang Z X, Fei S M 2026 *Advanced Quantum Technologies* **9** e00717
- [70] Niu Z, Wu Y, Wang Y, Rong X, Du J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 180401

SPECIAL TOPIC—The 80th Anniversary of the School of Physical Science and Technology, Lanzhou University

Quantum thermodynamics and its applications in quantum energy devices^{*}

BAI Siyuan WU Wei AN Junhong[†]

(*Gansu Provincial Research Center for Basic Disciplines of Quantum Physics, Key Laboratory of Quantum Theory and Applications of Ministry of Education, Key Laboratory of Theoretical Physics of Gansu Province, Lanzhou Center for Theoretical Physics (National Natural Science Foundation of China), School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 18 May 2026; revised manuscript received 15 June 2026)

Abstract

Recent advances in quantum technologies have given rise to the field of quantum thermodynamics, which aims to redefine thermodynamic concepts and reformulate thermodynamic laws for quantum systems operating far from equilibrium. Theoretically, this framework modernizes nineteenth-century thermodynamics and extends its scope into the quantum domain. Practically, it enables the design and optimization of energy devices that can surpass classical performance limits. In this paper, we systematically review the fundamental theoretical frameworks and recent research progress in quantum thermodynamics. We first discuss the nonequilibrium dynamics of open quantum systems and the microscopic mechanisms underlying quantum thermalization. Using the exact master equation derived via the Feynman-Vernon influence functional, we analyze the non-Markovian relaxation of a quantum harmonic oscillator strongly coupled to a reservoir. Our analysis reveals that the thermalization behavior is crucially determined by the energy-spectrum characteristics of the composite system. We then elaborate on the two-point measurement scheme for defining thermodynamic quantities such as work, heat, and entropy, and review the corresponding nonequilibrium fluctuation theorems. In particular, we show that a generalized energy-exchange fluctuation theorem can be established for arbitrary system-reservoir coupling strengths by introducing a dynamical effective temperature, which reduces to the conventional Jarzynski-Wójcik equality in the weak-coupling limit. Extensions to entropy production and work fluctuation theorems are also discussed. On the application side, we review several prototypical quantum thermodynamic devices and their underlying physical principles. For quantum thermometry, we show that criticality associated with bound-state formation can overcome the divergence of measurement error at low temperatures, yielding Fisher information that scales as T^{-2} over the entire temperature range. For quantum heat engines, we highlight how quantum coherence and squeezing can be harnessed to surpass the classical Carnot efficiency, as exemplified by a photonic Carnot engine and a squeezed quantum Otto engine. We also describe the minimal quantum absorption refrigerator within the framework of a virtual-temperature picture. For quantum batteries, we discuss the collective charging advantage, a bound-state-assisted remote wireless charging protocol that is immune to decoherence, and an NV-center-based scheme that robustly suppresses self-discharging by optimizing the coherent ergotropy fraction. Together, these results illustrate how genuine quantum effects can dramatically enhance the performance of energy devices, and they point toward promising directions for future quantum thermodynamic technologies.

Keywords: quantum thermodynamics, quantum battery, quantum heat engine, quantum thermalization, quantum fluctuation theorem

DOI: 10.7498/aps.75.20260708

CSTR: 32037.14.aps.75.20260708

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12375015, 12575019, 92576202, 12275109, 12247101), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. lzujbky-2025-jdxx07), the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant Nos. 22JR5RA389, 25JRRA799), the Gansu Provincial Youth Talent Individual Project, China (Grant No. 2026QNGR011), the Gansu Provincial Science and Technology Leading Talent Support Program, China (Grant No. 26RCKA011), and the 111 Center, China (Grant No. B20063).

[†] Corresponding author. E-mail: anjhong@lzu.edu.cn

量子热力学及其在量子能源器件中的应用

白思远 吴威 安钧鸿

Quantum thermodynamics and its applications in quantum energy devices

BAI Siyuan WU Wei AN Junhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 170603 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260708

CSTR: 32037.14.aps.75.20260708

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260708>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

量子电池的研究进展

Research progress of quantum battery

物理学报. 2026, 75(4): 170603 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251507>

介观统计热力学理论与实验

Theoretical and experiments of mesoscopic statistical thermodynamics

物理学报. 2023, 72(23): 230501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231608>

基于依赖强度Dicke模型的量子电池充电性能

Charging performance of quantum batteries based on intensity-dependent Dicke model

物理学报. 2023, 72(18): 180301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230578>

非对易耦合自旋的量子热输运与量子热器件效应

Quantum heat transport and effects of quantum thermal devices in noncommuting coupled spins

物理学报. 2026, 75(9): 180301 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260057>

非平衡各向异性Dicke模型中的量子热能输运

Quantum heat transport in nonequilibrium anisotropic Dicke model

物理学报. 2025, 74(21): 214201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251007>

量子存储性能及应用分析

Performance and application analysis of quantum memory

物理学报. 2023, 72(20): 206701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231203>