arXiv:2305.01215v1 [quant-ph] 2 May 2023

合成负温度下的稳态量子热力学

Mohit Lal Bera，[1] Tanmoy Pandit，[2]，* Kaustav Chatterjee，[3] Varinder Singh，[4]Maciej Lewenstein，[1,5] Utso Bhattacharya，[1] 和 Manabendra Nath Bera[6]，†[1]光子科学研究所，巴塞罗那科学技术研究所，*08860* 卡斯特尔德费尔斯（巴塞罗那），西班牙。[2]弗里茨·哈伯分子动力学研究中心，耶路撒冷希伯来大学，耶路撒冷 *9190401*，以色列[3]物理学院，阿诺德·索末菲理论物理中心（*ASC*），慕尼黑路德维希-马克西米利安大学，*Theresienstr. 37*，*80333* 慕尼黑，德国[4]复杂系统理论物理中心，基础科学研究院（*IBS*），大田 *34126*，韩国[5]加泰罗尼亚高等研究院，*Pg. Lluis Companys 23*，*ES-08010* 巴塞罗那，西班牙。[6]物理科学系，印度科学教育与研究学院（*IISER*），莫哈利，旁遮普 *140306*，印度

负温度热库是近年来备受激烈讨论的一个主题。它不仅引发了关于我们如何从热力学角度理解负温度热库的基本问题，也引发了关于利用此类热库构造器件可能性的探讨。在本文中，我们研究涉及负温度热浴的稳态量子热力学。我们利用两个正温度热库，并将它们与一个三能级系统弱耦合，以合成产生一个负温度热库。随后，通过一个工作系统将这两个热库彼此耦合。在稳态下，我们分析热力学定律。我们发现，当这些合成热浴的温度相同时，不存在热流，这再次证实了第零定律。当温度不同时，始终存在自发热流。特别是，热量会从负温度热库流向正温度热库，这意味着负温度热库比正温度热库“更热”。这使得有必要修订第二定律的开尔文-普朗克表述，正如早期研究所提出的那样。在所有这些过程中，总体熵产生均为正值，符合第二定律的克劳修斯表述。我们构造了在正温度热浴与负温度热浴之间运行的连续热机。这些热机能够实现最大可能的热功转换效率，即效率为 1。我们还研究了来自负温度热库的热的热力学性质，发现它属于热力学功，但具有负熵。

I. 引言

热力学构成了现代自然认知的基础组成部分。随着量子力学的出现，人们进行了大量研究，试图将这一理论框架扩展到由有限数量或大量量子粒子组成的系统，其中每个粒子都具有离散能谱，而各态处于不同能级的叠加态中，参见例如 [1]。对于具有有界能量的量子系统而言，一种可能性是，在某些情况下，它们可以达到“负”温度。当系统或热库的布居分布变为反转玻尔兹曼分布时，即高能态的布居数多于低能态时，就会出现这种情况。Purcell 和 Pound 最早在核自旋系统的背景下指出了这一现象 [2]。随后，Ramsey 全面讨论了这种负温度的热力学含义，以及负温度与正温度之间的相互关系 [3]。他主张修订第二定律的开尔文-普朗克表述，将热量自发地从负温度热库流向正温度热库这一事实纳入其中。从这个意义上说，负温度比正温度“更热”。

最初，Schöpf提出了一些关于负温度动力学的基础性问题 [4]。他声称，不可能通过绝热过程将一个热力学系统从正的有限温度转变为正无穷温度，再从正无穷温度转变为负无穷（玻尔兹曼）温度，随后再转变为负的有限（玻尔兹曼）温度 [4]。Tykodi 和 Tremblay [5–7] 对此持不同意见，并指出 Schöpf 所使用的论证在热力学上是不一致的，因为这些论证违反了热力学第二定律。然而，关于负温度热力学的争论尚未尘埃落定。近期利用冷原子开展的理论研究 [8, 9] 和实验研究 [10–12]，再次使负温度问题成为关注的焦点。文献 [13–15] 声称，“此前所有关于负温度的论断及其推论均无效，因为这些论断源于一种在数学和热力学上都不一致的熵定义。”文献 [16] 中的另一项研究指出，负温度下的热力学平衡是不稳定的，但可用于功储存或电池。多位研究人员对此进行了系统阐释，指出将热力学熵完全等同于吉布斯提出的体积熵，是所有疑虑的根源 [17–21]，，而且这种做法与热力学公设不一致 [22, 23]。他们以玻尔兹曼熵作为热力学熵，并据此认为，负温度是热力学的一种有效扩展。

除了这些基础性问题之外，还有一些问题值得探讨：负温度热库能否用于构建热力学装置，例如热机、制冷机、热泵等。最初，Geusic 等人研究了卡诺热机， [24]随后 Landsberg 和 Nakagomi 也在这一背景下进行了研究。

* tanmoypandit163@gmail.com
† mnbera@gmail.com

[25, 26]此外，还有一些研究探讨了在存在负温度时应如何修改卡诺循环 [27–29]。还有一些方案提出，利用具有有效负温度的热库构建量子奥托发动机 [30, 31] 和制冷机 [32]。研究表明，在负温度和正温度之间运行的热机，其热功转换效率可以大于 1 [10, 11, 31]。然而，这些热力学装置模型大多要么直接使用现成的负温度热库，而不考虑如何制备它；要么通过某种外部手段反转布居数，从而有效地制备出负温度热库。

本文概述了如何制备具有任意温度（包括负温度）的热浴，并研究稳态量子热力学。该热浴通过让一个量子系统在无外部驱动的情况下，同时与两个具有不同正温度的热浴相互作用来合成。我们利用这些合成热浴研究稳态量子热力学的各种定律，并构造连续热机。我们首先证明了零定律，并表明，当两个温度相同的此类热浴相互接触时，不存在净热流。这进而使合成热浴的温度概念（即合成温度）具有合理性。对于两个不同温度的情形，我们证明了第二定律的开尔文-普朗克表述，并说明热量会从负温度热库自发流向正温度热库。这与 Ramsey [3] 的发现相一致——负温度热库比正温度热库“更热”。有趣的是，在此类情况下，熵流方向与热流方向相反，这同样是负温度热库所预期的现象。我们还构造了涉及合成热浴的卡诺热机，并发现，在正温度热浴和负温度热浴之间运行的热机可以达到单位热机效率。这促使我们质疑在存在负温度热库时热流的物理含义。通过系统分析，我们表明，与负温度热库相关的热等价于功，但伴随着负的熵流。

II. 合成热浴与负温度

一般而言，自然形成的热平衡态对应非负温度。只有在前文所述的某些特定情形下，温度才可能为负。下面我们介绍一种合成热浴的方法。这些合成热浴的温度可以取任意值，包括负值。

该方法采用一个三能级量子系统、一个热浴（H），其逆温度为 β_H，以及一个冷浴（C），其逆温度为 β_C。三能级系统的能级记为 $|1\rangle$，$|2\rangle$，$|3\rangle$，对应的哈密顿量为$H = (E_H - E_C)\,|2\rangle\langle 2| + E_H\,|3\rangle\langle 3|$。如图1所示，热浴（冷浴）与能级 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$（能级 $|2\rangle$ 和$|3\rangle$）弱耦合。按照惯例，我们取 $\beta_H < \beta_C$、普朗克常数

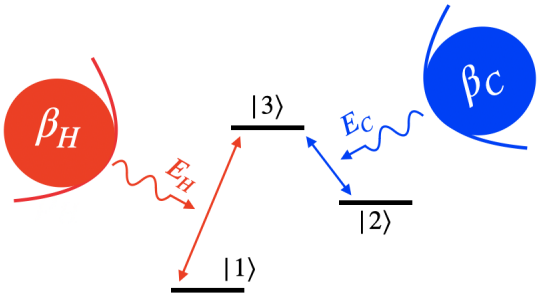

图1. 让两个温度不同的热浴与一个三能级量子系统相互作用，即可创建合成热浴。具体而言，逆温度为 β_H 的热浴（H）与能量本征态 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$弱耦合。逆温度为 β_C 的冷浴（C）与能量本征态$|2\rangle$ 和 $|3\rangle$弱相互作用。由此，态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的布居数达到与合成温度 β_S相对应的平衡态。通过调节热浴的温度以及这些态之间的能级间距，可以获得任意合成温度，包括负温度。更多详情请见正文。

$\hbar = 1$，并在全文中采用玻尔兹曼常数$k_B = 1$。能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 并不直接耦合，但它们通过能级 $|3\rangle$间接相连。当三能级系统与热浴之间的耦合较弱且满足马尔可夫条件时，整体动力学可用林德布拉德形式或林德布拉德-戈里尼-科萨科夫斯基-苏达尔尚（LGKS）形式的主方程 [33]表示。

$$\dot{\rho} = \mathcal{L}_U(\rho) + \mathcal{L}_H(\rho) + \mathcal{L}_C(\rho). \tag{1}$$

此处 ρ 表示与三能级系统某一态相对应的密度矩阵。方程（1）$\mathcal{L}_U(\rho) = i\,[\rho, H]$ 描述由系统哈密顿量 H引起的演化的幺正部分。第二项和第三项分别由 Lindblad 超算符（LSO） $\mathcal{L}_H(\cdot)$ 和$\mathcal{L}_C(\cdot)$ 表示，分别对应热浴和冷热浴诱导的演化耗散部分。对于 $X = H, C$，这些 LSO 表示为

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_X(\rho) = \Gamma_X(N_X + 1)\left(A_X \rho A_X^\dagger - 1/2\,\{A_X^\dagger A_X, \rho\}\right) \\ + \Gamma_X N_X\left(A_X^\dagger \rho A_X - 1/2\,\{A_X A_X^\dagger, \rho\}\right),\end{aligned} \tag{2}$$

其中 $A_H = |1\rangle\langle 3|$, $A_C = |2\rangle\langle 3|$, 反对易子 $\{Y,Z\} = YZ + ZY$，而 $N_X = 1/(e^{\beta_X E^X} - 1)$。系数 Γ_X 为 Weiskopf-Wigner 衰减常数。整体动力学导致热浴与系统之间发生热交换。热流量化为 $\dot{Q}_X = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_X(\rho)\, H]$，表示与热浴 X [34–36]相互作用所致。热流 $\dot{Q}_X > 0$ 意味着热量正从逆温度为 β_X的热浴流入三能级量子系统。

这种动力学总会趋向于一个稳态，比如 σ，该稳态在能量本征态基底下是对角的。态 $\{|i\rangle\}$ 的布居数 $\{p_i\}$ 满足

$$\frac{p_1}{p_3} = e^{\beta_H E_H}, \quad \text{and} \quad \frac{p_2}{p_3} = e^{\beta_C E_C}.$$

对应于态 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$ 的布居数与热浴达到热平衡；同样，$|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 的布居数与冷浴达到热平衡。事实上，尽管系统与两个温度不同的热浴相互作用，动力学仍会驱使整个系统达到热平衡。这是因为热流和熵产生均为零，即 $Q_X = 0$ 对于 $X = H,C$ 以及 $-\beta_H \dot{Q}_H - \beta_C \dot{Q}_C = 0$ 分别成立。由于整个系统处于热力学平衡态，态 $|1\rangle$和 $|2\rangle$的布居数也处于热力学平衡态。

一般而言，如果在能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$之间引入相互作用，无论该相互作用是否随时间变化，热流与熵流都会变为非零 [35, 36]，相应的布居数也会发生变化。但关闭相互作用后，布居数便恢复到其平衡态值。这就仿佛能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$，或由这两个能级张成的子空间，正与一个逆温度为 β_S的合成热浴相互作用，其定义为

$$\beta_S = \frac{1}{E_S}\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{1}{E_S}\ln\left(\frac{p_1}{p_3}\frac{p_3}{p_2}\right) = \frac{\beta_H E_H - \beta_C E_C}{E_S}, \quad (3)$$

其中 $E_S = E_H - E_C$。我们注意到，无法仅针对合成热浴导致的平衡态动力学给出林德布拉德超算符（LSO）。不过，正如我们将在后文讨论的，这是一个合法的热浴。我们称 β_S为“合成”逆温度，因为通过改变能级间距以及 β_H 和 β_C，可以将其调节为任意值，包括负值。关于系统的温度能否从正的平衡温度连续变化为负的平衡温度，文献中尚有争论 [16]。然而，在此设置中，合成热浴的逆温度可以连续调节，例如从 $\beta_S > 0$调至 $\beta_S < 0$，包括 $\beta_S = 0$（无限温度）。

III. 合成热浴的热力学

为了研究合成温度下的热力学，我们考虑两个不同的三能级量子系统 L 和 R，其对应的哈密顿量为 $H_X = (E_{XH} - E_{XC})\,|2\rangle\langle 2| + E_{XH}\,|3\rangle\langle 3|$，其中 X = L、R。我们假设两个系统均满足 $E_{XH} - E_{XC} = E_S$，即 L 和 R 中 $|1\rangle$ 与 $|2\rangle$ 之间的能级间距相同。为简洁起见，记 $H_L \equiv H_L \otimes \mathbb{I}$，$H_R \equiv \mathbb{I} \otimes H_R$。每个系统都与一个热浴和一个冷浴耦合，二者的逆温度分别为 β_H 和 β_C（见图 2），并达到平衡态。在没有相互作用的情况下，复合系统 LR 的平衡态为

$$\rho_L \otimes \rho_R = \sum_{m,n=1}^{3} p_m q_n\, |m\,n\rangle\langle m\,n|, \quad (4)$$

其中 $p_1/p_3 = e^{\beta_H E^{LH}}$、$p_2/p_3 = e^{\beta_C E^{LC}}$、$q_1/q_3 = e^{\beta_H E^{RH}}$，以及 $q_2/q_3 = e^{\beta_C E^{RC}}$。简并能态 $|21\rangle$ 和 $|12\rangle$ 之间的布居比为

$$p_1 q_2 / p_2 q_1 = e^{(\beta_{LS} - \beta_{RS})E_S}, \quad (5)$$

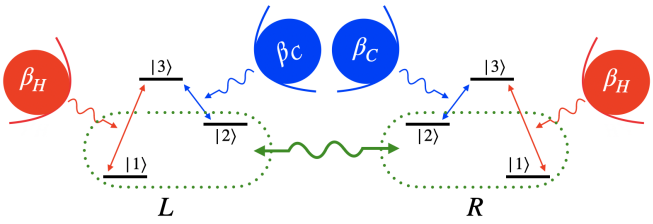

图 2. 借助逆温度分别为 β_H 和 β_C的热浴，构造了两个合成热浴。每个合成热浴都是通过使热浴与一个三能级系统发生弱相互作用而形成的，如图1所示。通过调节态 $|1\rangle$、$|2\rangle$和$|3\rangle$之间的能级间距，可以构造出不同的合成温度。此外，在两个合成热浴之间引入相互作用，以研究热流和熵流。更多细节请参见正文。

其中 β_{LS} 和 β_{RS} 分别是对应于三能级系统L 和R的合成温度。

引入了一种相互作用，它仅耦合每个三能级系统中由属于 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的能级张成的子空间，从而确保L 与R之间的能量交换仅通过这些子空间进行。在这些子空间之间驱动能量交换的最一般相互作用哈密顿量为

$$H_{in} = (\lambda + i\,\gamma)\,|12\rangle\langle 21| + (\lambda - i\,\gamma)\,|21\rangle\langle 12|, \quad (6)$$

其中 λ、$\gamma \in \mathbb{R}$。该相互作用还严格守恒能量，因为 $[H_{in}, H_L + H_R] = 0$。LR 的整体动力学表示为

$$\dot{\rho}_{LR} = i\,[\rho_{LR}, H_T] + \mathcal{L}_L(\rho_{LR}) + \mathcal{L}_R(\rho_{LR}), \quad (7)$$

其中 $H_T = H_L + H_R + H_{in}$，$\mathcal{L}_L(\cdot) = \mathcal{L}_{LH}(\cdot) + \mathcal{L}_{LC}(\cdot)$，且$\mathcal{L}_R(\cdot) = \mathcal{L}_{RH}(\cdot) + \mathcal{L}_{RC}(\cdot)$。这里，$\mathcal{L}_{XH}(\cdot)$ 和 $\mathcal{L}_{XC}(\cdot)$ 分别是考虑了与热浴和冷浴耦合所导致的动力学耗散部分的 LSO，其中三能级系统为 X。在此动力学作用下，复合系统 LR达到一个稳态，记为 σ_{LR}。于是，热流和熵流分别为

$$\dot{Q}_X = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_X(\sigma_{LR})\,H_X], \qquad \dot{S}_X = \beta_{XS}\,\dot{Q}_X, \quad (8)$$

其中 $X = L,R$，且 $\dot{Q}_X = \dot{Q}_{XH} + \dot{Q}_{XC}$。

在 L 和 R 之间不存在任何相互作用时，稳态（或平衡态）为 $\sigma_{LR} = \rho_L \otimes \rho_R$ （见式（4））。此时，来自 L 的热流为 $\dot{Q}_L = 0$，因为 $\dot{Q}_{LH} = \dot{Q}_{LC} = 0$。然而，当存在通过 H_{in}产生的相互作用时，稳态变为 $\sigma_{LR} \neq \rho_L \otimes \rho_R$，于是 $Q_L = \dot{Q}_{LH} + \dot{Q}_{LC} \neq 0$。这意味着，热流会通过 L 中由 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ 张成的子空间；我们可以将其视为与 L 相关联的合成热浴所导致的热流。按照惯例，$\dot{Q}_L > 0$ 表示热量从合成热浴流向 L，随后再传递至 R。有了这些工具，我们现在着手探究具有合成温度的稳态量子热力学。请注意，在稳态下第一定律始终成立，因为 $\dot{Q}_L + \dot{Q}_R = 0$。因此，我们将重点研究第零定律和第二定律。

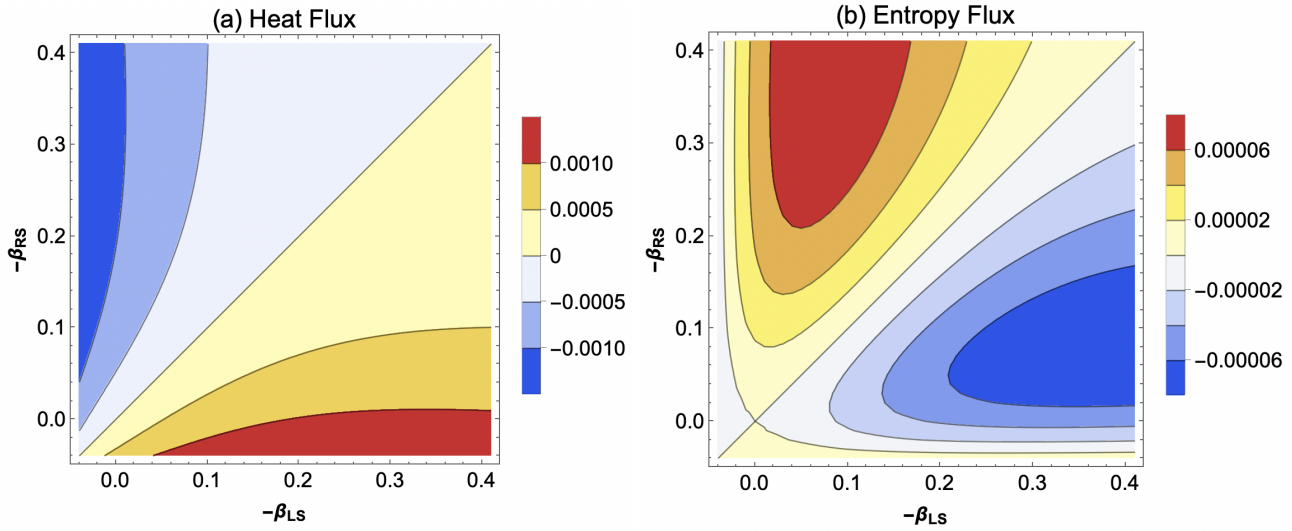

图3. 图中分别表示通过三能级系统 L 的热流与熵流，$\dot{Q}_L$和 $\dot{S}$ L。数值计算采用以下参数：$\Gamma_H = \Gamma_C = 0.001, \beta_H = 0.05, \beta_C = 1$, $\lambda = 1, \gamma = 0, E_S = 9.5$。通过调节三能级系统 L 和 R 的 $|3\rangle$ 的能量 E_H，得到不同的合成逆温度。(a) 密度图以通过 L 的热流表示第二定律的开尔文-普朗克表述，即 $\dot{Q}_L$。图中显示，当 $\beta_{LS} = \beta_{RS}$时没有热流。这与第零定律相符。然而，每当 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$($-\beta_{LS} < -\beta_{RS}$)时，就会出现正（负）热流 $\dot{Q}_L$，也就是说，热从 L 流向 R（从 R 流向 L），这表明具有 $\beta_{LS}(\beta_{RS})$的热库比 $\beta_{RS}(\beta_{LS})$更热。显然，负温度热库总是比任何正温度热库都“更热”。(b) 密度图表示不同合成温度下熵流 $\dot{S}$ L 的变化。如图所示，对于 $\beta_{LS} = \beta_{RS}$，$\dot{S}$ L = 0。对于$\beta_{LS} > 0$和$\beta_{RS} > 0$，熵流方向与热流方向相同，这符合正温度热库的预期。然而，对于负逆温度热库，通常热流方向与熵流方向相反。详情见正文。

第零定律 - 在热力学中，第零定律将温度与平衡态的概念联系起来。它指出，若两个系统处于热平衡态，它们必定具有相同的温度，反之亦然。此外，热平衡意味着两个系统接触时，它们之间任何热力学量（如热和熵）都没有净流动。在这种情况下，总熵产生也会消失。下文将展示，在上文讨论的双三能级系统情形中，只要两个三能级系统的合成温度相同，任何热力学量都不会有净流动。

回顾图 2 中考虑的设置。在没有任何相互作用时，LR 的稳态为 $\rho_L \otimes \rho_R$，它在能量本征态基底下是对角的（见式（4））。当合成逆温度相同，为 $\beta_{LS} = \beta_{RS}$ 时，态 $|12\rangle$ 和 $|21\rangle$ 的布居数满足 $p_1q_2 = p_2q_1$ （见式（5））。这意味着，在由 $\{|12\rangle, |21\rangle\}$ 张成的子空间中，与态 $\rho_L \otimes \rho_R$ 对应的矩阵正比于单位算符。现在，如式（6）所示，通过 H_{in} 引入 L 和 R 之间的相互作用。容易看出，对于 $\beta_{LS} = \beta_{RS}$，$[H_{in}, \rho_L \otimes \rho_R] = 0$。因此，即使开启相互作用，稳态仍保持不变，即 $\sigma_{LS} = \rho_L \otimes \rho_R$ 和 $\dot{\sigma}_{LR} = \mathbf{0}$。因此，L 和 R 之间没有热和熵的交换，因为对于 X = L, R, $\dot{Q}_X = \dot{S}$ X = 0。这意味着，只要合成温度相同，合成热浴就处于热平衡，而与温度为正还是为负无关。数值分析也证实了这一点。见图 3(a)。

第二定律 - 对于 $\beta_{LS} \neq \beta_{RS}$，热流和熵流可以从一个三能级系统流向另一个。然而，这种流动并非任意。第二定律规定了在满足零定律和第一定律的前提下，物理上允许的过程。第二定律有多种表述。下面，我们将分析开尔文-普朗克表述，以讨论热流的方向性；并分析克劳修斯表述，以讨论熵产生。

让我们考虑 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$ 的情形。当三能级系统之间不存在相互作用时，复合系统 LS 的平衡态为 $\rho_L \otimes \rho_R$。该态表示为块对角形式如下

$$\rho_L \otimes \rho_R = \Pi_0 \rho_L \otimes \rho_R \Pi_0 + \Pi_1 \rho_L \otimes \rho_R \Pi_1,$$

其中 $\Pi_0 = |12\rangle\langle 12| + |21\rangle\langle 21|$ 以及 $\Pi_1 = \mathbb{I} - \Pi_0$。与能量本征态 $|12\rangle$ 和 $|21\rangle$对应的布居满足 $p_1q_2 < p_2q_1$ （见式（5））。

现在让我们断开热浴，并引入由H_{in}驱动的相互作用。该相互作用，或总哈密顿量H_T，使复合系统发生演化，并使其仅在由 $|12\rangle$和 $|21\rangle$张成的子空间中发生旋转。同时，密度矩阵的其余部分保持不变。因此，该子空间中出现了非对角元。也就是说，经过任意演化后，LR 的态变为

$$\rho'_{LR} = a\,|12\rangle\langle 12| + b\,|12\rangle\langle 21| + c\,|21\rangle\langle 12| + d\,|21\rangle\langle 21| + \Pi_1 \rho_L \otimes \rho_R \Pi_1.$$

子空间 $|12\rangle$ 和$|21\rangle$ 中的演化具有幺正性，从而保证$a > p_1q_2$ 以及 $d < p_2q_1$。因此

由于非对角元不影响 L 的约化态的布居数，即 $\rho'_L = \mathrm{Tr}_R \rho'_{LR}$，我们得到 $p'_1 = \langle 1|\rho'_L|1\rangle > p_1$ 以及 $p'_2 = \langle 2|\rho'_L|2\rangle < p_2$。同样，对于 $\rho'_R = \mathrm{Tr}_L \rho'_{LR}$的约化态，修正后的布居数变为 $q'_1 = \langle 1|\rho'_R|1\rangle < q_1$ 以及 $q'_2 = \langle 2|\rho'_R|2\rangle > q_2$。注意，对于 L 和 R 而言，与能级 $|3\rangle$ 对应的布居数保持不变，即 $\langle 3|\rho'_L|3\rangle = p_3$ 和 $\langle 3|\rho'_R|3\rangle = q_3$。显然，三能级系统 L 损失了一部分能量。由于演化严格遵守能量守恒，三能级系统 R 获得相同的能量。因此，由 H_{in} 引起的任何演化都会确保当 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$ 时能量从 L 流向 R。经过这一修改后，如果 L 现在与其热浴接触，由 $\mathcal{L}_L(\cdot)$引起的耗散动力学会迫使三能级系统恢复其平衡态，即 $p'_1 \to p_1$ 以及 $p'_2 \to p_2$。反过来，这会使 L 通过从冷热浴，或等价地从合成热浴中吸收部分热量而增加能量。同样，如果 R 与其热浴接触，其部分能量会以热的形式释放到合成热浴中，从而达到平衡态。注意，在此过程中，为达到平衡态，$|3\rangle$的布居数在 L 和 R 中都不会始终保持不变。

从上述论证可知，L 与R 之间的相互作用所引起的幺正演化会使复合系统偏离平衡态，从而产生自发热流，由L 流向R ，当 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$时如此。而热库相互作用导致的耗散演化则试图使复合系统恢复到初始平衡态（$\rho_L \otimes \rho_R$），具体方式是向L 注入一些热，并从R吸收一些热。当幺正演化和耗散演化同时发生时，如式（7）所示，这两种相反的趋势会彼此平衡，最终形成一个稳态，例如 σ_{LR}。该稳态在总能量本征态基下仍为分块对角形式，并且在本征态中具有非对角元 $|12\rangle$ 和 $|21\rangle$。然而，稳态动力学会产生热流，使其由L 流向R，

$$\dot{Q}_L = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_L(\sigma_{LR})\, H_L] = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_L(\sigma_L)\, H_L] > 0, \qquad (9)$$

以及 $\dot{Q}_R = -\dot{Q}_L$。$\dot{Q}_L$ 的表达式可以通过解析方法给出，但它与所有参数之间存在复杂的依赖关系。相比之下，数值分析更能说明问题；我们在图3（a）中给出了数值结果。同样，对于 $-\beta_{LS} < -\beta_{RS}$，我们发现 $\dot{Q}_L < 0$。这意味着存在自发热流，由R 流向L。

在热力学中，开尔文-普朗克表述指出，第二定律意味着：若不做外部功，热只能从热浴流向冷浴。如上文对 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$ 所示，热流从 L 流向 R。这意味着：（1）具有负逆温度的热浴比具有正逆温度的热浴“更热”；（2）负逆温度较大的热浴比负逆温度较小的热浴“更热”。这与 Ramsey [3] 的发现一致。不过，这里需要注意一个重要之处：虽然热从负温度热浴流向正温度热浴，但熵流的方向恰恰相反。这正是热浴具有负温度的标志。

克劳修斯表述是第二定律的另一种表述，它指出热力学过程中总熵产生始终为正。对于稳态热力学——采用合成热浴的动力学，总熵产生率为

$$\Sigma = \dot{S}_{LR} - \beta_{LS}\dot{Q}_L - \beta_{RS}\dot{Q}_R, \qquad (10)$$

其中，$\dot{S}_{LR} = \partial S_{LR}/\partial t$ 是冯·诺伊曼熵 $S_{LR} = -\mathrm{Tr}[\sigma_{LR} \log \sigma_{LR}]$ 的变化率，$\beta_{LS}(\beta_{RS})$ 是 L（R）的合成逆温度，而 $\dot{Q}_L$（$\dot{Q}_R$）是来自 L（R）的热流。注意，在稳态下，$\partial S_{LR}/\partial t = 0$，且 $\Sigma = (\beta_{RS} - \beta_{LS})\dot{Q}_L$，因为 $\dot{Q}_L = -\dot{Q}_R$。对于 $-\beta_{LS} > -\beta_{RS}$，来自 L 的热流为正，$\dot{Q}_L > 0$。因此，$\Sigma > 0$。类似地，对于 $-\beta_{LS} < -\beta_{RS}$，有 $\dot{Q}_L < 0$，因而 $\Sigma > 0$。对于 $\beta_{LS} = \beta_{RS}$，我们有 $\Sigma = 0$。因此，微分形式的克劳修斯不等式为

$$\Sigma \geq 0,$$

只要遵守开尔文—普朗克表述，这一点就始终成立。

在稳态下，熵产生率为正，$\Sigma \geq 0$。这主要是由于热浴与系统之间的耗散性相互作用。不过，可以发现熵通过系统LR流动，如下所示：

$$\dot{S}_X = -\mathrm{Tr}[\mathcal{L}_X(\sigma_{LR}) \log \sigma_{LR}],$$

对于 $X = L$、R（见附录 A）。在稳态下，$\dot{S}_L + \dot{S}_R = 0$ 因为该态不会随时间演化。$\dot{S}_L > 0$ 意味着熵流从逆温度为 β_{LS} 的热库流向 R，经由 L；对于 $\dot{S}_R > 0$，情况也类似。一般而言，对于正温度热库，热流出伴随着熵的减少。这里必须指出一个显著特征：尽管热会自发地从负温度热库流向正温度热库，但熵流的方向恰好相反（见图3（b））。当两个热库的温度都为负时，情况也同样如此。对于负温度热库，热流出伴随着热库熵的增加。因此，负温度热库通常起到熵汇的作用。

IV. 具有负温度热库的量子热机

现在我们讨论在具有合成温度的热浴（尤其是负温度）中运行的热机。热机旨在将热转化为功。一般而言，热机由三个主要部分组成：两个温度不同的独立热浴，以及一个工作系统。热机通过从热浴吸收热量来运行。工作系统将部分热量转化为功，并将剩余部分排入冷浴。我们所研究的量子热机（QHE）模型采用一个负温度的合成热浴和一个正温度的热浴（如图 4所示）。工作系统由一个三能级系统（L）和一个量子比特（W）组成。逆温度为 β_{LS} 的合成热浴由两个温度不同的热浴 构成，其温度分别为 β_H 和 β_C，并使它们与 L弱相互作用，类似于图 1中所研究的情形。

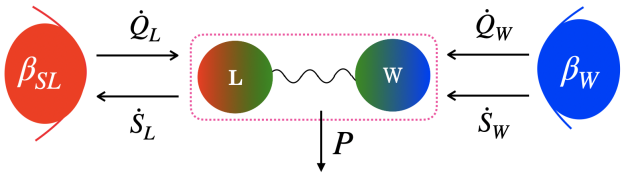

图 4. 采用两个热浴运行的量子热机示意图；其中一个具有负逆温度 β_{SL}，另一个具有正温度 β_W。如图 1 所示，通过将一个三能级系统 L 与一个热（H）热浴和一个冷（C）热浴进行弱耦合，合成负温度。这相当于能级 和 与逆温度为 的合成热浴耦合。一个量子比特 W 与具有 β_W的热浴进行弱耦合。在热机中，L和 W通过时间依赖相互作用进行耦合，如公式（11）所示。箭头表示热（ $\dot{Q}_X$）和熵（ $\dot{S}_X$）通量的方向，其中 $X = L$、W，而 P 表示热机的功率。更多详情请参阅正文。

系统 L 的哈密顿量为 $H_L = (E_H - E_C)|2\rangle\langle 2| + E_H|3\rangle\langle 3|$。量子比特$W$ 与逆温度为 $\beta_W \geq 0$ 的热浴弱耦合，其哈密顿量为 $H_W = E_W|2\rangle\langle 2|$, , 其中$E_W = E_H - E_C$。为了使该装置作为热机运行，在$L$ 和W 之间引入一个由相互作用哈密顿量驱动的时变相互作用

$$H_{in}^{E}(t) = \delta\,(|11\rangle\langle 22|\; e^{i\omega t} + |22\rangle\langle 11|\; e^{-i\omega t}). \qquad (11)$$

总哈密顿量随后为 $H_T^E = H_0 + H_{in}^E(t)$，其中 $H_0 = H_L + H_W$。对于时间依赖相互作用，总体动力学永远不会导致稳态。然而，对于周期性时间依赖，存在一个旋转框架，在该框架中相互作用变为时间无关。例如，要从实验室参考系转换到旋转框架，我们可以引入一个旋转，由幺正算符 $U = \exp[iH_R t]$给出，该算符满足 $[H_R, H_0] = 0$。对于合适的 H_R，相互作用变为时间无关，即 $V_{in} = UH_{in}^E(t)U^\dagger$。在该旋转框架中，包括幺正演化和耗散演化在内的总体动力学由下式给出（见附录 A）

$$\dot{\rho}_{LW}^R = i[\rho_{LW}^R, \bar{H}_T^E] + \mathcal{L}_L(\rho_{LW}^R) + \mathcal{L}_W(\rho_{LW}^R), \qquad (12)$$

对于态 ρ_{LW}，其中 $\rho_{LW}^R = U\rho_{LW}U^\dagger$ 且 $\bar{H}_T^E = H_0 - H_R + V_{in}$。注意，LSO 在旋转框架中保持不变。现在，哈密顿量中的时间依赖性已消除，动力学在旋转框架中达到稳态 σ_{LW}^R。

实验室参考系中的热流、熵流和功率由此得以量化（见附录 A）

$$\dot{Q}_X = \mathrm{Tr}\,[\mathcal{L}_X(\sigma_{LW}^R)\, H_0], \quad \dot{S}_X = -\,\mathrm{Tr}[\mathcal{L}_X(\rho_{LW}^R)\log\sigma_{LW}^R],$$
$$\text{and}\;\; P = i\,\mathrm{Tr}\,[\sigma_{LW}^R\,[V_{in}, H_0]]. \qquad (13)$$

对于 $X = L,W$，以及 $[A, B] = AB - BA$。这里，$\dot{Q}_X$和 $\dot{S}_X$分别表示穿过系统 X 的热流与熵流，而 P 表示功率。条件 $\dot{Q}_L + \dot{Q}_W + P = 0$ 始终成立，这符合第一定律 [37, 38]；在稳态下，$\dot{S}_L + \dot{S}_W = 0$。对于任意负逆温度

$\beta_{LS} < 0$，经数值分析确认，$\dot{Q}_L > 0$、$\dot{Q}_W > 0$以及$P < 0$。这意味着该

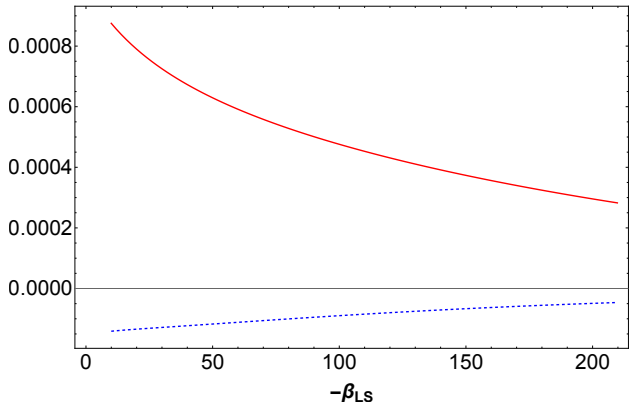

图 5. 热机中的热流与熵流。红色实线和蓝色实线分别表示热机中经由L的热流变化（ $\dot{Q}_L$）和熵流变化（ $\dot{S}_L$），均相对于 β_{SL}而言。计算采用以下参数： $\beta_H = 0.01, \beta_W = 0.1,$ $\beta_C = 10$ $\delta = 5$ $\omega = 1$ $_S = 5$ $_L > 0$, , , 和 E。显然，对于所有 $\beta_{SL} < 0$， $\dot{Q}$ 和 $\dot{S}_L < 0$。更多详情见正文。

装置从合成热浴和逆温度为 β_W 的热库中吸收热量。对于传统热机，效率计算为热机从热浴吸收的热量与所提取功之比。在这里，热量从两个热浴中吸收。对于每个热浴，可以将相应的热机效率定义为

$$\eta_L = \frac{-P}{\dot{Q}_L}, \;\text{and}\; \eta_W = \frac{-P}{\dot{Q}_W}.$$

很容易验证，$\eta_L > 1$ 和 $\eta_W > 1$。因此，在正温度和负温度热库之间运行的热机，其效率超过 1。文献 [24]中也提出了这一结论。然而，我们认为这一结论并不完整。热功转换效率应始终根据进入热机的热总量以及由此产生的功来定义。从这个意义上说，进入热机的总热流为 $\dot{Q}_L + \dot{Q}_W$，而这部分热全部转化为功。因此，我们得到

$$\eta = \frac{-P}{\dot{Q}_L + \dot{Q}_W} = 1,$$

即，热机效率变为1。因此，只要第一定律，即总体能量守恒，得到遵守，热机的效率在任何情况下都不可能超过1。

然而，这与我们在传统热机中看到的情况不同。这引出了一个问题：负温度热库释放或吸收的热在物理上意味着什么。根据定义，热是一种能量形式，始终与相应热库的熵变相关。因此，热流伴随着熵流。另一方面，功是一种纯粹的能量形式，不伴随任何熵流。在传统的、由正温度热库驱动的热机中，热流方向与熵流方向相同。这就是热库释放热量时会冷却下来的原因。

对于负温度热库，情况并非如此（见图 3（b））。热库释放热量时，其熵反而增加。对于上文讨论的热机，与负温度热库耦合的 $\dot{Q}_L > 0$ 热流方向与熵流 $\dot{S}_L < 0$ 的方向相反，该热库位于 L 中（见图 5）。而对于 W，它与正温度热库耦合，热流 $\dot{Q}_W > 0$ 的方向与熵流 $\dot{S}_W > 0$的方向相同。事实上，热从两个热库都流入热机的同时，熵却从逆温度为 β_W 的热库流向具有 β_{SL} 的热库，后者充当熵汇。

为了理解这种热的热力学本质，让我们仔细考察旋转框架中仅发生在 L 和 W 上的过程。为了构造一个负温度的合成热浴，L 与逆温度分别为 β_H 和 β_C 的热浴和冷浴相互作用。相应的热流为 $\dot{\mathrm{Q}}_{LH} = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_{LH}(\sigma^R_{LW})\,\mathrm{H}_L]$ 和 $\dot{\mathrm{Q}}_{LC} = \mathrm{Tr}[\mathcal{L}_{LC}(\sigma^R_{LW})\,\mathrm{H}_L]$。回想一下，$\mathcal{L}_L(\cdot) = \mathcal{L}_{LH}(\cdot) + \mathcal{L}_{LC}(\cdot)$。我们还可以将功率量化为 $\mathrm{P}_L = \mathrm{i}\,\mathrm{Tr}[\sigma_{LW}\,[\mathrm{V}_{in}, \mathrm{H}_L]]$，它是在 L 中产生的。对于相互作用 V_{in}，我们总是发现 $\dot{\mathrm{Q}}_{LH} > 0$，$\dot{\mathrm{Q}}_{LC} < 0$，以及 $\mathrm{P}_L > 0$。对于 W，热流和功率也可以用类似的方法计算，分别为 $\dot{\mathrm{Q}}_W > 0$ 和 $\mathrm{P}_W < 0$。在稳态下，我们有

$$\begin{aligned} &\dot{Q}_{LH} + \dot{Q}_{LC} + P_L = 0, \\ &\dot{Q}_W + P_W = 0, \\ &P = P_L + P_W. \end{aligned}$$

注意 $\dot{Q}_L = \dot{Q}_{LH} + \dot{Q}_{LC}$ 和 $\dot{Q}_L = -P_L$。这可能意味着，来自合成热浴的热流在数值上等于从L中提取的功率。然而，如上所述，这不可能仅仅是功率，因为功率并不伴随任何熵流。为了说明这一点，我们可以去除三能级系统L 与量子比特W 之间的相互作用，转而使用振荡外场驱动L 。这正是 [36], 中所考虑的情形，其中功率被量化为储存在外场中的纯能量的流，并不伴随熵流（见附录 B）。相反，在这里，我们看到L中存在与所提取功率（热流）方向相反的熵流。因此我们得出结论：来自负温度热浴的热是热力学功，但具有负熵。

V. 结论

本文研究了负温度下的稳态量子热力学。为此，我们利用两个温度不同的正温度热浴，并使其以特定方式与三能级量子系统发生弱相互作用，从而构造出合成热浴。这些合成热浴可以具有任意温度，包括负温度。我们利用负温度热浴研究稳态热力学，探讨了热力学定律，尤其是零定律和第二定律。我们证明，当两个温度相同的合成热浴相互接触时，它们之间不会发生热流。这也使合成热浴中的温度概念得到了确立。另一方面，对于温度不同的热浴，则会产生热流。此外，热总是自发地从负温度热浴流向正温度热浴。这意味着负温度热浴比正温度热浴“更热”。此外，热会从负值较小的负温度热浴流向负值较大的负温度热浴。随后，我们研究了负温度情况下第二定律的克劳修斯表述，并发现稳态热过程中的熵产生始终非负。接着，我们提出了一种在两个热浴之间运行的热机模型，其中一个热浴具有负温度，另一个具有正温度。与传统热机不同，这类热机的热功转换效率始终为 1。系统分析表明，来自负温度热浴的热流，等同于向工作系统注入等量的功。这正是这类热机效率为 1 的原因。

所提出的热机利用三能级系统和量子比特系统，以及处于不同温度的两个或三个热浴。因此，这些热机可以通过实验实现，例如使用原子光学 [39–41] 和核磁共振（NMR） [42]系统。最后，我们得出结论：

- 负温度热浴可以由两个温度不同且均为正值的热浴合成。

- 在负温度稳态热力学中，第零定律和第二定律的克劳修斯表述保持不变。然而，必须补充开尔文–普朗克表述，以纳入以下内容：热会自发地从负温度热库流向正温度热库，也会从负温度较低的热库流向负温度较高的热库。

- 利用负温度和正温度热浴可以构建连续热机。在这类热机中，热功转换效率始终为 1。对于任何遵循第一定律（即总能量守恒）的装置而言，这都是最高效率。

- 从根本上说，正温度热库中的热具有的热力学性质，与负温度热库中的热有着本质区别。对于前者，热流与熵流方向相同；对于后者，热流与熵流方向相反。此外，来自负温度热库的热属于热力学功，但其熵为负。

致谢

M.L.B.、U.B.和M.L.谨此感谢以下机构提供的支持：ERC AdG NOQIA；科学与创新部国家研究机构（PGC2018-097027-B-I00/10.13039/501100011033、CEX2019-000910-S/10.13039/501100011033、国家计划FIDEUA

PID2019-106901GB-I00、FPI、QUANTERA MAQS PCI2019-111828-2、QUANTERA DYNAMITE PCI2022-132919、I+D+I“协作挑战”项目QUSPIN RTC2019-007196-7）；MICIIN获得欧盟NextGenerationEU（PRTR-C17.I1）资助，并得到加泰罗尼亚政府的支持；Cellex基金会；Mir-Puig基金会；加泰罗尼亚政府（欧洲社会基金FEDER和CERCA计划、AGAUR资助项目编号2021 SGR 01452、QuantumCAT U16-011424，以及由加泰罗尼亚2014—2020年ERDF业务计划共同资助）；巴塞罗那超级计算中心MareNostrum（FI-2022-1-0042）；欧盟（PASQuanS2.1、101113690）；欧盟Horizon 2020 FET-OPEN OPTOlogic（资助编号899794）；欧盟Horizon Europe计划（资助协议101080086 - NeQST）；国家科学波兰中心（Symfonia资助编号2016/20/W/ST4/00314）；ICFO内部“QuantumGaud”项目；欧盟“地平线2020”研究与创新计划，资助依据为Marie-Sklodowska-Curie资助协议编号101029393（STREDCH）和编号847648（“La Caixa”青年领袖奖学金，编号ID100010434:LCF/BQ/PI19/ 11690013,LCF/ BQ/PI20/ 11760031, LCF/BQ/PR20/11770012,LCF/BQ/ PR21/11840013）。M.L.B感谢MCIN/AEI/10.13039/5011000 11033提供的经费支持。V.S.感谢韩国大韩民国基础科学研究院（IBS）通过项目IBS-R024-D1提供的经费支持。M.N.B.衷心感谢印度政府SERB-DST（CRG/2019/002199）提供的经费支持。

[1] Felix Binder、Luis A. Correa、Christian Gogolin、Janet Anders 和 Gerardo Adesso，《量子领域的热力学》，第195卷（Springer国际出版，2018年）。[2] E. M. Purcell 和 R. V. Pound，“ 负温度下的核自旋系统 ”，Phys. Rev. 81, 279–280（1951）。[3] Norman F. Ramsey，“负绝对温度下的热力学与统计力学”，Phys. Rev. 103, 20–28（1956）。[4] Hans-Georg Schöpf，“负绝对温度的热力学”，Annalen der Physik 464, 107–123（1962）。[5] R. J. Tykodi，“负开尔文温度：一些异常现象与一种推测”，American Journal of Physics 43, 271–273（1975）。[6] André-Marie Tre mblay，“对‘负开尔文温度：一些异常现象与一种推测’的评论”，American Journal of Physics 44, 994–995（1976）。[7] R. J. Tykodi，“准卡诺循环、负开尔文温度与热力学定律”，American Journal of Physics 46, 354–359（1978）。[8] A. P. Mosk，“负动能温度下的原子气体”，Phys. Rev. Lett. 95, 040403（2005）。[9] Akos Rapp、Stephan Mandt 和 Achim Rosch，“光学晶格中超冷原子的平衡化速率与负绝对温度”，《物理评论快报》105（2010）。[10] S. Braun、J. P. Ronzheimer、M. Schreiber、S. S. Hodgman、T. Rom、I. Bloch 和 U. Schneider，“运动自由度的负绝对温度”，Science 339, 52–55（2013）。[11] Lincoln D. Carr，“负温度？”，Science 339, 42–43（2013）。[12] A. L. Marques Muniz、F. O. Wu、P. S. Jung、M. Khajavikhan、D. N. Christodoulides 和 U. Peschel，“负光学温度条件下光子—光子热力学过程的观测”，Science 379, 1019–1023（2023）。[13] Jörn Dunkel 和 Stefan Hilbert，“一致的统计热力学排斥负绝对温度”，Nature Physics 10, 67–72（2013）。[14] Stefan Hilbert、Peter Hänggi 和 Jörn Dunkel，“孤立系统中的热力学定律”，Physical Review E 90（2014）。[15] Peter Hänggi、Stefan Hilbert 和 Jörn Dunkel，“不同统计热力学系综中温度的含义”，Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 374, 20150039（2016）。[16] Henning Struchtrup，“表观负温度态中的功储存”，《物理评论快报》120, 250602（2018）。[17] Luca Cerino、Andrea Puglisi 和 Angelo Vulpiani，《一致描述涨落需要负温度》，《统计力学杂志：理论与实验》2015, P12002（2015）。[18]Pierfrancesco Buonsante、Roberto Franzosi 和 Augusto Smerzi，《关于玻尔兹曼熵与吉布斯熵之争》，《物理学年鉴》375, 414–434（2016）。[19] J. Poulter，《为负温度辩护》，Physical Re-view E 93（2016），10.1103/physreve.93.032149。[20] Eitan Abraham 和 Oliver Penrose，《负绝对温度的物理学》，Physical Review E 95（2017）。[21] Robert H Swendsen，《有限系统的热力学：关键问题综述》，《物理学进展报告》81, 072001（2018）。[22] Jian-Sheng Wang，《对吉布斯体积熵的批判及其含义》，（2015）。[23] Robert H. Swendsen 和 Jian-Sheng Wang，《负温度与熵的定义》，Physica A: Statistical Me-chanics and its Applications 453, 24–34（2016）。[24] J. E. Geusic、E. O. Schulz-DuBios 和 H. E. D. Scovil，《卡诺循环的量子等效物》，Phys. Rev. 156, 343–351（1967）。[25] P T Landsberg，《正、负绝对温度下的热机与热泵》，Journal of Physics A: Mathe-matical and General 10, 1773–1770（1977）。[26] T Nakagomi，《包含负绝对温度的热力学热机理论的数学表述》，Journal of Physics A: Mathematical and General 13, 291 299 1980–（）。[27] J Dunning-Davies，《负绝对温度与卡诺循环》，Journal of Physics A: Mathematical and General 9, 605 609 1976–（）。[28] J. Dunning-Davies，《关于负绝对温度与卡诺循环的评论》，American Journal of Physics 46, 583–585（1978）。[29] P T Landsberg、R J Tykodi 和 A M Tremblay，《正、负开尔文温度下卡诺循环的系统学》，Journal of Physics A: Mathematical and General 13, 1063–1074（1980）。[30] Jing-Yi Xi 和 Hai-Tao Quan，《量子热机与负玻尔兹曼温度》，《理论物理通讯》68, 347（2017）。

[31] Rogério J. de Assis、Taysa M. de Mendonça、Celso J. Villas-Boas、Alexandre M. de Souza、Roberto S. Sarthour、Ivan S. Oliveira 和 Norton G. de Almeida，《在有效负温度热库下运行的量子奥托热机的效率》，Physical Review Letters 122（2019），10.1103/physrevlett.122.240602。[32]Gabriella G Damas、Rogério J de Assis 和 Norton G de Almeida，《负温度有利于制冷》，arXiv 预印本 arXiv:2204.09479（2022）。[33] Heinz-Peter Breuer 和 Francesco Petruccione，《开放量子系统理论》（牛津大学出版社，Oxford，2007）。[34] E. Boukobza 和 D. J. Tannor，《二分系统的热力学：光与物质相互作用的应用》，Phys. Rev. A 74, 063823（2006）。[35] E. Boukobza 和 D. J. Tannor，《量子光放大的热力学分析》，Phys. Rev. A 74, 063822（2006）。[36] E. Boukobza 和 D. J. Tannor，《作为放大器和衰减器的三能级系统：热力学分析》，Phys. Rev. Lett. 98, 240601（2007）。[37] R Alicki，《作为热机模型的量子开放系统》，Journal of Physics A: Mathematical and General 12, L103（1979）。[38] Ronnie Kosloff 和 Amikam Levy，《量子热机与制冷机：连续式装置》，Annual Review of Physical Chemistry 65, 365–393（2014）。[39] Johannes Rossnagel、Samuel T. Dawkins、Karl N. Tolazzi、Obinna Abah、Eric Lutz、Ferdinand Schmidt-Kaler 和 Kil-ian Singer，《单原子热机》，Science 352, 325–329（2016）。[40] James Klatzow、Jonas N. Becker、Patrick M. Ledingham、Chris-tian Weinzetl、Krzysztof T. Kaczmarek、Dylan J. Saunders、Joshua Nunn、Ian A. Walmsley、Raam Uzdin 和 Eilon Poem，《量子效应在微观热机运行中的实验证明》，Phys. Rev. Lett. 122, 110601（2019）。

[41] Kunkun Wang、Ruqiao Xia、Léa Bresque 和 Peng Xue，《通过纠缠和局域测量驱动量子热机的实验演示》Phys. Rev. Res. **4**，L032042（2022）。

[42]John P. S. Batalhão、Marcela Herrera、Alexandre M. Souza、Roberto S. Sarthour、Ivan S. Oliveira 和 Roberto M. Serra，《自旋量子热机的实验表征》Phys. Rev. Lett. **123**，240601（2019）。

附录 A：旋转框架与稳态热力学

考虑正文第 IV 节讨论的装置。工作系统的哈密顿量为

$$
\begin{aligned}
H_L &= (E_H - E_C)|2\rangle\langle 2| + E_H|3\rangle\langle 3|,\\
H_W &= E_W|2\rangle\langle 2|,\\
H_{in}^E(t) &= \delta\,(|1\rangle\langle 22|\ e^{i\omega t} + |22\rangle\langle 1|\ e^{-i\omega t}),\\
H_T^E(t) &= H_L + H_W + H_{in}^E(t),
\end{aligned}
$$

其中 $E_W = E_H - E_C$。哈密顿量 H_L 对应一个三能级系统 L。它与一个高温（H）和一个低温（C）热库发生弱相互作用，其逆温度分别为 β_H 和 β_C（如正文第IV节所述），以合成一个逆温度为负的热库温度 β_{LS}。量子比特 W 的哈密顿量为 H_W，与一个逆温度为正的热库发生弱相互作用。L 和 W 之间通过一个随时间变化的相互作用哈密顿量相互作用，该哈密顿量为 $H_{in}^E(t)$。经过所有这些相互作用后，复合系统 LW 的整体动力学为

$$
\frac{\partial \rho_{LW}(t)}{\partial t} = i[\rho_{LW}(t), H_T^E(t)] + \mathcal{L}_L(\rho_{LW}(t)) + \mathcal{L}_W(\rho_{LW}(t)), \tag{A1}
$$

对于态 ρ_{LW}，其中 $\mathcal{L}_L(\cdot) = \mathcal{L}_{LH}(\cdot) + \mathcal{L}_{LC}(\cdot)$ 是林德布洛德超算符（LOS），表示热库 H 和 C 导致的耗散动力学，而 $\mathcal{L}_W(\cdot)$ 是逆温度为 β_W 的热库对应的 LOS。对于这种动力学，热流和功率定义为 [34, 37]

$$
\dot{Q} = \mathrm{Tr}\left[\frac{\partial \rho_{LW}(t)}{\partial t}\, H_T^E(t)\right], \tag{A2}
$$

$$
P = \mathrm{Tr}\left[\rho_{LW}\, \frac{\partial H_T^E(t)}{\partial t}\right]. \tag{A3}
$$

注意，热流 $\dot{Q}$ 和功率 P 可能随时间变化。

对于含时哈密顿量，动力学通常不会达到稳态。然而，对于周期性时间依赖，如 $\mathrm{H}_{in}^E(\mathrm{t})$，存在一个旋转框架，在其中哈密顿量可以变为与时间无关。为此，在实验室参考系中施加反向旋转 $\mathrm{U} = \mathrm{e}^{i H_R \mathrm{t}}$，其中 $[\mathrm{H}_R, \mathrm{H}_0],$，其中 $\mathrm{H}_0 = \mathrm{H}_L + \mathrm{H}_W$。在旋转框架中，实验室参考系中的算符 A 变换为 $\mathrm{A} \rightarrow (\mathrm{A})_R = \mathrm{UAU}^\dagger$。此外，存在一个哈密顿量 H_R，使得相互作用哈密顿量化简为与时间无关的形式，即 $\mathrm{V}_{in} = \mathrm{UH}_{in}^E(\mathrm{t})\mathrm{U}^\dagger$。因此，总哈密顿量变为与时间无关，并且为 $\bar{\mathrm{H}}_T^E = \mathrm{H}_0 - \mathrm{H}_R + \mathrm{V}_{in}$。在此旋转框架中，总动力学可改写为

$$
\frac{\partial \rho_{LW}^R(t)}{\partial t} = \mathcal{L}_U(\rho_{LW}^R) + \mathcal{L}_L(\rho_{LW}^R) + \mathcal{L}_W(\rho_{LW}^R), \tag{A4}
$$

对于态 ρ_{LW}，其中 $\rho_{LW}^R = U\rho_{LW}U^\dagger$。这里我们将 $\mathcal{L}_U(\rho_{LW}^R) = i[\rho_{LW}^R, \bar{H}_T^E]$ 记作动力学中的幺正贡献。这种动力学可以导向一个稳态，例如 σ_{LW}^R。很容易验证，局域算符在该旋转框架中保持不变。鉴于对于任意两个算符 A 和 B，$\mathrm{Tr}[AB] = \mathrm{Tr}[(A)_R(B)_R]$，我们可以将热流和功率重新表示为 [34]

$$
\dot{Q} = \mathrm{Tr}\left[\left(\frac{\partial \rho_{LW}(t)}{\partial t}\right)_R \left(H_T^E(t)\right)_R\right] = \mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}(\rho_{LW}^R)\, H_0\right], \tag{A5}
$$

其中 $\mathcal{L}(\rho_{LW}^R) = \mathcal{L}_L(\rho_{LW}^R) + \mathcal{L}_W(\rho_{LW}^R)$，功率则表示为

$$
P = \mathrm{Tr}\left[(\rho_{LW})_R \left(\frac{\partial H_T^E(t)}{\partial t}\right)_R\right] = -i\,\mathrm{Tr}\left[\rho_{LW}^R\,[H_0, V_{in}]\right], \tag{A6}
$$

其中 $[A、B] = AB - BA$。热流 $\dot{Q}$ 可分为两部分。一部分来自 L 与热浴 H 和 C 的相互作用，即 $\dot{Q}_L = \mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_L(\rho_{LW}^R)\, H_0\right]$；另一部分

则源于W与其热库之间的相互作用，即 $\dot{Q}_W = \mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_W(\rho^R_{LW})\, H_0\right]$。

现在我们研究通过 LW 的熵流。注意，冯·诺伊曼熵的变化率为

$$\begin{aligned}\dot{S} &= -\mathrm{Tr}\left[\frac{\partial \rho_{LW}(t)}{\partial t}\log \rho_{LW}(t)\right] \\ &= -\mathrm{Tr}\left[\left(\frac{\partial \rho_{LW}(t)}{\partial t}\right)_R \log\left(\rho_{LW}(t)\right)_R\right].\end{aligned}$$

在旋转框架中并处于稳态时，它简化为

$$\dot{S} = -\mathrm{Tr}\left[\frac{\partial \sigma^R_{LW}}{\partial t}\log \sigma^R_{LW}\right] = 0.$$

由于态不随时间变化，熵的变化率为零。尽管如此，仍可能有非零熵流通过 L 和 W。鉴于幺正动力学不对熵流作出贡献，即 $-\mathrm{Tr}[\mathcal{L}_U(\rho^R_{LW})\log\ \sigma^R_{LW}] = 0$，我们可以分别计算通过 L 和 W 的熵流，得出。

$$\dot{S}_L = -\mathrm{Tr}[\mathcal{L}_L(\rho^R_{LW})\log \sigma^R_{LW}], \tag{A7}$$

$$\dot{S}_W = -\mathrm{Tr}[\mathcal{L}_W(\rho^R_{LW})\log \sigma^R_{LW}], \tag{A8}$$

其中 $\dot{S}_L + \dot{S}_R = 0$。

附录B：传统稳态热机中的功率及其相关熵流

在传统热机中，与热不同，功是一种不伴随熵的能量形式。为理解这一点，我们可以重新考察由一个三能级系统和两个温度不同的热库组成的热机，该热机也在 中进行了研究。考虑第 [36] 节所述的三能级量子系统，其中哈密顿量 II

三能级系统的哈密顿量为 $H_0 = (E_H - E_C)|2\rangle\langle 2| + E_H|3\rangle\langle 3|$，，它与一个热热库（$H$）和一个冷热库（$C$）弱相互作用，其逆温度分别为 β_H 和 β_C。此外，一个外部驱动

$$H_d(t) = \alpha\left(|1\rangle\langle 2|e^{i\omega t} + |2\rangle\langle 1|e^{-i\omega t}\right) \tag{B1}$$

被引入。因此，约化动力学变得

$$\dot{\rho} = i\ [\rho, H_T(t)] + \mathcal{L}_H(\rho) + \mathcal{L}_H(\rho), \tag{B2}$$

其中$H_T(t) = H_0 + H_d(t)$，而 $\mathcal{L}_H(\cdot)$ 和 $\mathcal{L}_C(\cdot)$ 是 LSO，表示与热浴和冷浴相互作用所导致的耗散。同样，如附录A中所述，这种动力学在旋转框架中会导向一个稳态，例如 σ^R。热流、熵流和功率分别计算如下：

$$\begin{aligned}\dot{Q}_H &= \mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_H(\sigma^R)H_0\right], \\ \dot{Q}_C &= \mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_C(\sigma^R)H_0\right], \\ \dot{S}_H &= -\mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_H(\sigma^R)\log\sigma^R\right], \\ \dot{S}_C &= -\mathrm{Tr}\left[\mathcal{L}_C(\sigma^R)\log\sigma^R\right], \\ P &= -i\mathrm{Tr}\left[\sigma^R\,[H_0, V]\right],\end{aligned}$$

其中 $V = \alpha\left(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\right)$。这里，$\dot{Q}_X$ 和 $\dot{S}_X$ 分别表示来自热库 $X = H、C$ 的热流和熵流，P 为功率。根据第一定律，$\dot{Q}_H + \dot{Q}_C + P = 0$，而在稳态下，$\dot{S}_H = -\dot{S}_C$。当该装置作为热机运行时，有 $\dot{Q}_H > 0$、$\dot{Q}_C < 0$，且 $P < 0$。此时，热量从热浴流入。一部分热量转化为功并储存在驱动场中，其余部分则排入冷浴。此外，在这种情况下，$\dot{S}_H > 0$ 且 $\dot{S}_C < 0$。显然，在稳态下，从热浴进入系统的熵无论有多少，都会释放到冷浴中。因此，功流，即功率 P，不携带任何熵。