

# 中国科学技术大学

# 博士学位论文



## 基于单自旋体系的 量子涨落定理实验研究

作者姓名：程炜

学科专业：原子与分子物理

导师姓名：荣星 教授

完成时间：二〇二四年五月二十四日



University of Science and Technology of China  
A dissertation for doctor's degree



**Experimental study on quantum  
fluctuation theorem based on a  
single-spin system**

Author: Wei Cheng

Speciality: Atomic and molecular physics

Supervisor: Prof. Xing Rong

Finished time: May 24, 2024



## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：\_\_\_\_\_

签字日期：\_\_\_\_\_

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权，即：学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

控阅的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开  控阅（\_\_\_\_年）

作者签名：\_\_\_\_\_

导师签名：\_\_\_\_\_

签字日期：\_\_\_\_\_

签字日期：\_\_\_\_\_



## 摘要

量子热力学是热力学和量子力学之间的交叉学科，旨在把热力学概念与原理拓展到量子系统中。量子系统可以表现出能量量子化，量子相干性等量子效应。量子热力学研究量子效应对热力学过程中能量、功和热量的影响。量子热力学的理论研究发展迅猛，把经典平衡态热力学中功与热的概念以及非平衡统计物理中的各种涨落定理拓展到量子系统中。但是其实验研究面临一个基本挑战：如何有效测量量子功和量子热。在孤立量子系统中，系统在含时哈密顿量的驱动下可以对外界做功或从外界提取功，但不会与外界发生热交换。在这种情况下，两点测量方案是一个严格的量子功测量方法。该方案在系统演化的开始和结束时对系统做能量基底下的投影测量，两次测量得到的能量差即为过程中的量子功。然而实现这一方案对测量的读出保真度和非破坏性提出了较高要求。目前能够严格实现两点测量方案以验证量子涨落定理的实验研究仍然较为缺乏。我们基于单次读出 (Single-shot readout) 技术，发展了高保真度量子非破坏测量，这使我们能够严格实现两点测量方案，研究孤立量子系统的量子功。我们的工作为深入开展量子热力学实验研究打下了基础。

本文基于金刚石氮-空位色心 (Nitrogen-Vacancy center, NV center) 这一固态单自旋量子体系，开展了对量子热力学的实验研究。研究内容包括：

1. 在单自旋体系中检验 Crooks 涨落定理。Crooks 涨落定理是非平衡统计物理中的一个重要定理，它把正向与反向过程中的功分布与自由能的变化联系在一起。我们严格实现两点测量方案，测量了不同绝热程度以及不同有效温度下的正向与反向过程中的量子功分布。通过比较量子功分布与自由能变化，我们实验验证了 Crooks 涨落定理。
2. 在单自旋体系中检验最小功涨落原理。最小功涨落原理是非平衡统计物理中的一个重要成果，它研究了非平衡过程中指数功涨落的下界与达到下界的方法。指数功  $e^{-\beta W}$  通过 Jarzynski 等式与自由能的变化联系在一起，提供了一种估计自由能变化的方法。然而自由能变化的估计精度会受到指数功涨落的限制，影响这种方法的可行性。

我们实验研究了指数功涨落，发现量子绝热过程中指数功涨落最小，验证了最小功涨落原理。此外我们还利用量子绝热捷径 (Shortcuts to adiabaticity) 控制在一个快速的过程中把指数功涨落抑制到在量子绝热过程中所能达到的下界。这为利用 Jarzynski 等式有效地估计自由能变化提供了可行的方法。

我们的工作发展了高保真度量子非破坏测量，为深入开展量子热力学实验

研究打下了基础。我们实验验证了 Crooks 涨落定理与最小功涨落原理，为量子功与量子热这些热力学量的测量与调控提供了思路。

**关键词：**量子热力学；量子涨落定理；金刚石氮-空位色心；高保真度量量子非破坏测量

## ABSTRACT

Quantum thermodynamics is an interdisciplinary field between thermodynamics and quantum mechanics, aiming to extend thermodynamic concepts and principles to quantum systems. Quantum systems can exhibit quantum effects such as energy quantization and quantum coherence. Quantum thermodynamics studies the effects of quantum phenomena on the energy, work, and heat in thermodynamic processes. The theoretical research in quantum thermodynamics is advancing rapidly, extending the concepts of work and heat from classical equilibrium thermodynamics and various fluctuation theorems from non-equilibrium statistical physics to quantum systems. However, its experimental research faces a fundamental challenge: how to efficiently measure quantum work and quantum heat. In an isolated quantum system, the system can perform work on or extract work from external under the drive of a time-dependent Hamiltonian, but it will not exchange heat with external. In this case, the two-point measurement protocol is a rigorous method for measuring quantum work. It involves projective measurements of the system onto the energy basis at both the start and end of its evolution, with the difference in measured energies representing the quantum work performed during the process. However, implementing this protocol places high demands on the fidelity and non-demolition of the measurement. Currently, experimental studies that rigorously implement the two-point measurement protocol to verify quantum fluctuation theorems are still relatively lacking. Based on the single-shot readout technique, we have developed a high-fidelity quantum non-demolition measurement, enabling us to rigorously implement the two-point measurement protocol to study the quantum work in isolated quantum systems. Our work lays the foundation for further experimental research in quantum thermodynamics.

This paper conducts experimental research in quantum thermodynamics based on the nitrogen-vacancy (NV) center in diamond, a solid-state single-spin quantum system. The experimental research includes:

1. Testing the Crooks fluctuation theorem in a quantum system. The Crooks fluctuation theorem is an important theorem in non-equilibrium statistical physics that relates the work distribution in forward and backward processes to the equilibrium free-energy difference. We rigorously implemented the two-point measurement protocol to obtain the quantum work distribution in processes with different degrees of adiabaticity and under various effective temperatures. By comparing

quantum work distributions with the equilibrium free-energy difference, we experimentally tested the Crooks fluctuation theorem.

2. Verifying the principle of minimum work fluctuations in a quantum system. The principle of minimum work fluctuations is a significant result in non-equilibrium statistical physics, studying the lower bound of the fluctuation of the exponential work in non-equilibrium processes and approaches to achieve this lower bound. Exponential work,  $e^{-\beta W}$ , is related to the equilibrium free-energy difference through the Jarzynski equation, providing a method to estimate the equilibrium free-energy difference. However, the accuracy of the estimation of the equilibrium free-energy difference is limited by exponential work fluctuations, affecting the feasibility of this method. In our experimental study, we found that the fluctuation of the exponential work is minimized in a quantum adiabatic process, thereby verifying the principle of minimum work fluctuations. Furthermore, we utilized shortcuts to adiabaticity quantum control to suppress the fluctuation of the exponential work in a rapid process to its lower bound that is achieved in a quantum adiabatic process. This provides a feasible approach for efficiently estimating the equilibrium free-energy difference using the Jarzynski equation.

Our work developed a high-fidelity quantum non-demolition measurement, laying the foundation for further experimental research of quantum thermodynamics. Our results verified the Crooks fluctuation theorem and the principle of minimum work fluctuations, providing insights for the measurement and control of thermodynamic quantities such as quantum work and quantum heat.

**Key Words:** Quantum thermodynamics; Quantum fluctuation theorems; Nitrogen-Vacancy center in diamond; High-fidelity quantum non-demolition measurement

## 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
第 2 章 量子热力学及其研究进展 .....	4
2.1 量子热力学基础: 概念, 原理与应用 .....	4
2.1.1 量子功与量子热 .....	4
2.1.2 量子涨落定理 .....	7
2.1.3 量子热机 .....	12
2.2 量子热力学研究进展 .....	18
2.2.1 量子热力学理论研究进展 .....	18
2.2.2 量子热力学实验研究进展 .....	24
2.3 量子热力学实验研究挑战 .....	26
2.4 本章小结 .....	27
第 3 章 基于金刚石 NV 色心的量子热力学实验装置 .....	28
3.1 金刚石 NV 色心的性质 .....	28
3.1.1 金刚石与 NV 色心 .....	28
3.1.2 NV 色心电荷态与能级结构 .....	29
3.1.3 NV 色心的光学性质 .....	37
3.1.4 对 NV 色心的量子控制 .....	41
3.1.5 对 NV 色心 $^{14}\text{N}$ 核自旋的单次读出 .....	44
3.2 量子热力学实验研究的技术需求及其实现 .....	48
3.2.1 量子热力学实验装置上的测量 .....	48
3.2.2 量子热力学实验装置上的量子控制 .....	52
3.3 量子热力学实验装置的搭建 .....	54
3.3.1 NV 色心样品台 .....	54
3.3.2 光学系统 .....	57
3.3.3 微波射频系统 .....	58
3.4 本章小结 .....	61
第 4 章 Crooks 涨落定理在单自旋体系中的实验验证 .....	62
4.1 量子涨落定理实验研究背景 .....	62
4.2 孤立量子系统中测量量子功分布的方法 .....	63
4.2.1 干涉法测量量子功分布 .....	63
4.2.2 预采样法测量量子功分布 .....	64

---

4.2.3 两点测量方案测量量子功分布 .....	67
4.3 在 NV 色心中检验 Crooks 涨落定理 .....	68
4.3.1 两点测量方案检验 Crooks 涨落定理 .....	69
4.3.2 在不同绝热程度条件下 Crooks 涨落定理的实验验证 .....	71
4.3.3 在不同有效温度下 Crooks 涨落定理的实验验证 .....	75
4.4 本章小结 .....	78
第 5 章 最小功涨落原理在单自旋体系中的实验验证 .....	79
5.1 调控量子热力学量涨落的研究背景 .....	79
5.2 最小功涨落原理 .....	80
5.2.1 量子系统中指数功涨落 .....	80
5.2.2 量子绝热过程可以达到指数功涨落下界 .....	81
5.3 在 NV 色心中检验最小功涨落原理 .....	83
5.3.1 实验研究指数功涨落与过程绝热程度的关系 .....	83
5.3.2 量子绝热捷径控制实现快速的过程达到指数功涨落下界 .....	88
5.4 本章小结 .....	93
第 6 章 总结与展望 .....	95
参考文献 .....	97
致谢 .....	116
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果 .....	117

## 插图清单

图 2.1	两点测量方案测量量子功分布	7
图 2.2	量子卡诺循环与量子奥托循环	16
图 2.3	初始量子关联修正的热交换涨落定理	19
图 2.4	$PT$ 对称过程中的 Jarzynski 等式	20
图 2.5	麦克斯韦妖	21
图 2.6	光子热机模型	23
图 2.7	液态核磁共振系统中验证量子涨落定理	25
图 2.8	离子阱系统中测量量子功分布	26
图 3.1	NV 色心电荷态的单次读出	30
图 3.2	NV 色心的四个 NV 主轴方向	31
图 3.3	NV 色心分子轨道	32
图 3.4	NV 色心电子能级	35
图 3.5	室温下 NV 色心的辐射跃迁与 ISC 过程	39
图 3.6	NV 色心的光学读出	40
图 3.7	NV 色心基态自旋能级结构	41
图 3.8	态矢在布洛赫球上的转动	42
图 3.9	室温下 NV 色心 $^{14}\text{N}$ 核自旋的单次读出。	45
图 3.10	单次读出的保真度与阈值的关系	46
图 3.11	读出寿命与沿轴磁感应强度的关系	48
图 3.12	蒙特卡罗法分析测量对检验 Crooks 涨落定理的影响	51
图 3.13	形状脉冲及其对噪声的抵抗性	53
图 3.14	形状脉冲替代普通方波脉冲的效果	54
图 3.15	SIL 与使用 SIL 时的 NV 色心计数率	55
图 3.16	激光照射下 $^{14}\text{N}$ 核自旋的纵向弛豫时间 $T_1$	56
图 3.17	温控箱内温度的变化	57
图 3.18	实验装置的光学系统	57
图 3.19	实验装置的微波射频系统	60
图 3.20	微波射频系统的控制时序图	60
图 4.1	干涉法测量特征函数	64
图 4.2	干涉法提取量子功分布	65
图 4.3	对 $^{171}\text{Yb}^+$ 离子声子数态的投影测量	67

图 4.4	两点测量方案测量正向与反向过程中的量子功	68
图 4.5	检验 Crooks 涨落定理的实验脉冲序列	69
图 4.6	NV 色心电子自旋的退相位时间 $T_2^*$	71
图 4.7	不同绝热程度条件下检验 Crooks 涨落定理	72
图 4.8	不同有效逆温度下初态能级布居度	75
图 4.9	不同有效逆温度下检验 Crooks 涨落定理	76
图 4.10	拟合法检验 Crooks 涨落定理	77
图 5.1	最小功涨落原理的实验脉冲序列	84
图 5.2	获得测量过程的转移矩阵的实验脉冲序列	86
图 5.3	不同有效逆温度下初态能级布居度与做功路径概率	87
图 5.4	不同有效逆温度下的指数功平均值与方差	88
图 5.5	非绝热过程, 绝热过程与绝热捷径过程的示意图	89
图 5.6	量子绝热路径示意图	90
图 5.7	非绝热抵消哈密顿量 $H_{CD}(t)$ 的参数	92
图 5.8	使用与没有使用量子绝热捷径控制的过程中指数功涨落的对比	93

## 表格清单

表 3.1	NV 色心能级 .....	33
表 4.1	有效逆温度 $h\beta_{\text{expt}}$ .....	76



## 符号说明

$\hbar$	约化普朗克常数
$h$	普朗克常数
ns	时间单位, 表示 $10^{-9}$ 秒
$\mu\text{s}$	时间单位, 表示 $10^{-6}$ 秒
ms	时间单位, 表示 $10^{-3}$ 秒
kHz	频率单位, 表示 $10^3$ 赫兹
MHz	频率单位, 表示 $10^6$ 赫兹
GHz	频率单位, 表示 $10^9$ 赫兹
nm	距离单位, 表示 $10^{-9}$ 米
G	磁感应强度单位, 表示 $10^{-4}$ 特斯拉
mT	磁感应强度单位, 表示 $10^{-3}$ 特斯拉
$\mu\text{s}$	功率单位, 表示 $10^{-3}$ 瓦特
bar	压强单位, 表示 $10^5$ 帕斯卡
ppm	百万分之一, 用于表示金刚石内氮元素浓度时约为 $1.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$\text{NV}^0$	NV 色心的一种电荷态, 不带电荷
$\text{NV}^-$	NV 色心的一种电荷态, 带一个负电荷
$\text{NV}^+$	NV 色心的一种电荷态, 带一个正电荷



## 第1章 绪 论

热力学研究由大量微观粒子组成的宏观系统的统计性质。量子力学则着眼于微观系统的动力学行为。量子热力学旨在搭建这两个领域之间的桥梁，探索量子效应对系统热力学行为的影响，并尝试将热力学的理论架构建立在量子力学的基础之上。

量子热力学的研究最早可追溯至爱因斯坦在 1916 年对光与物质相互作用的研究<sup>[1]</sup>。该研究利用热力学平衡条件，揭示了二能级量子系统的基态受激吸收与激发态受激辐射以及自发辐射之间的关系，在激光技术的发展中起到了关键作用。1959 年，研究者意识到一个三能级激光器与卡诺热机的等效性<sup>[2]</sup>，由此提出了首个量子热机的模型。在随后的几十年里，量子热力学的研究进展缓慢，研究内容主要集中在基于开放量子系统的量子热机的理论探索上<sup>[3-4]</sup>。得益于非平衡统计物理理论上的突破，以及单原子和分子尺度控制与读出技术的进步，过去二十年里量子热力学得到了迅速发展<sup>[5-10]</sup>，成为了理论与实验研究的前沿热点领域。

量子热力学研究内容主要包括两个方面。一方面，量子热力学致力于利用量子力学的原理来解释复杂系统中的热力学现象这方面的研究取得了包括量子热化<sup>[11]</sup>和多体局域化<sup>[12]</sup>等重要理论假设的成果。另一方面，量子热力学致力于探索量子效应如何影响小系统的热力学行为。研究成果涵盖了量子涨落定理<sup>[13-14]</sup>和量子热力学器件设计<sup>[10,15]</sup>等领域。

量子热力学研究对基础物理理解与现代科技应用产生了广泛的影响。从理论角度来说，量子热力学研究扩展了对热力学定律的理解，将研究范围从由大量微观粒子组成的宏观系统扩展到单个或者少量粒子组成的系统。量子热力学提供了一套工具和理论框架，用于研究能量量子化、量子纠缠和量子关联等量子效应如何影响系统在热平衡状态下及其偏离平衡态时的行为<sup>[13-14,16]</sup>。从实践意义来说，量子热力学对微观系统能量变化的研究有望催生出能源领域的革新技术。比如说，开发高效的量子热机和量子制冷机<sup>[10,15]</sup>等设备；利用量子热力学原理研究多量子比特的初始化，有助于实现大规模量子计算机<sup>[17]</sup>；以及在量子级别上改进能源的存储和转移，如设计量子电池<sup>[18]</sup>。

量子热力学的一个重要方向是研究量子涨落定理<sup>[13-14,19-20]</sup>。涨落的研究起源于人们对非平衡过程的探索。在经典平衡态热力学中，由于系统包含大量微观粒子且系统演化过程足够缓慢，以确保系统处于平衡态，因此系统热力学量的涨落远小于其统计平均值，对系统可观测行为影响不大。然而当系统尺度减小或其演化速度加快使系统偏离平衡态时，热力学量的涨落可以导致与系统的

统计平均行为有显著偏差的可观测现象<sup>[21]</sup>。在经典力学框架内对热力学涨落的研究孕育了非平衡统计物理，其中涨落定理是一个核心成果。涨落定理<sup>[22-24]</sup>是一系列联系过程中热力学量涨落与平衡态性质的恒等式，对于远离平衡的过程也适用。涨落定理涉及的热力学量包括功<sup>[25-27]</sup>，热<sup>[28]</sup>，以及熵<sup>[29-30]</sup>等等。其中研究功的 Jarzynski 等式<sup>[25-26]</sup>和 Crooks 涨落定理<sup>[27]</sup>尤为知名，它们允许通过测量非平衡过程中的功分布来估计系统平衡态自由能的变化<sup>[31]</sup>。量子涨落定理是涨落定理在量子领域中的拓展。量子 Jarzynski 等式<sup>[32]</sup>和量子 Crooks 涨落定理<sup>[33]</sup>是这一拓展的成功尝试。起初研究发现这些关系式在孤立量子系统的么正演化过程中成立。后来研究发现量子涨落定理在一些开放量子系统的演化过程中也成立<sup>[34-36]</sup>。量子涨落定理更深入的研究包括：任意初始量子态的量子涨落定理<sup>[16,37-38]</sup>，非 Markov 过程的量子涨落定理<sup>[39-41]</sup>，量子测量反馈控制过程中的量子涨落定理<sup>[42-44]</sup>。对量子涨落定理的研究有助于人们深入理解量子功与量子热这些基本概念。

相比于量子热力学理论研究的蓬勃发展，相关的实验研究较为缺乏。虽然涨落定理在生物大分子<sup>[45-48]</sup>，悬浮颗粒<sup>[49-50]</sup>以及其它各种经典系统中<sup>[51-52]</sup>得到了广泛的实验验证，但是在量子系统中相关的实验研究尚不充分。这是因为实验研究面临一个困难，那就是如何测量量子功与量子热这类与过程有关的热力学量。研究发现量子功不能写成观测算符的形式<sup>[53]</sup>，不是一个可观测量。人们起初把研究聚焦在孤立量子系统中。孤立量子系统在含时哈密顿量下驱动的过程中可以对外界做功或从外界提取功，但不会与外界发生热交换。因此孤立量子系统在演化过程前后能量的变化就是过程中的外界对系统做的功。在这种情况下，一个严格的量子功测量方案是两点测量方案<sup>[13-14]</sup>，即在系统演化的开始和结束时，对系统做能量基底下的投影测量，两次测量得到的能量差即为过程中的量子功。两点测量方案得到的量子功满足一个离散的分布。量子功分布依赖于测量读出过程。如果读出保真度不够高，测量不能正确的读出系统的能量。如果测量有破坏性，测量后的态会偏离测量所得能量对应的本征态，影响系统的演化过程。这些情况都会影响实施两点测量方案得到的量子功分布，从而影响对量子涨落定理的检验<sup>[19,54]</sup>。在已有的研究中，在量子系统中验证 Jarzynski 等式和 Crooks 涨落定理的工作主要采用了一些间接获得量子功分布的方法<sup>[55-57]</sup>。Jarzynski 等式在液态核磁共振平台<sup>[58]</sup>，离子阱<sup>[59]</sup>，冷原子系综<sup>[60]</sup>，光学平台<sup>[61]</sup>，金刚石氮-空位色心<sup>[62]</sup>，超导量子线路<sup>[63]</sup>等量子系统中得到实验验证。Crooks 涨落定理在液态核磁共振平台<sup>[58]</sup>得到实验验证。目前严格实现两点测量方案，在量子系统中检验 Crooks 涨落定理的工作依然缺乏。

深入开展量子热力学实验研究除了需要测量热力学量，还需要对热力学量涨落进行调控。调控热力学量涨落，特别是抑制热力学量涨落有助于设计高性能

量子热机,也有助于利用量子热力学基本原理对热力学量做估计。实验调控热力学量涨落往往需要实现一些复杂的量子过程,比如说开放量子系统过程,量子绝热过程与量子绝热捷径 (Shortcuts to adiabaticity) 过程<sup>[64]</sup>。一些研究发现实现量子绝热过程以及量子绝热捷径过程可以提升量子热机的工作性能<sup>[65-67]</sup>。目前在液态核磁共振平台<sup>[68]</sup>,原子系综<sup>[69]</sup>等平台上已有相关的量子热机实验研究。还有研究发现过程中指数功涨落随着过程绝热性程度提升而减小,并在量子绝热过程中达到其下界,提出最小功涨落原理<sup>[70-72]</sup>。最小功涨落原理还指出量子绝热捷径控制可以实现一个快速的过程,并且过程中指数功涨落可以达到其在量子绝热过程中所达到的下界。目前研究指数功涨落的实验工作依然缺乏。

本篇博士论文基于金刚石氮-空位色心 (Nitrogen-Vacancy center, NV center) 固态单自旋体系开展量子热力学实验研究。本文首先实现了两点测量方案测量孤立量子系统在正向与反向过程中的量子功分布,验证了 Crooks 涨落定理。随后还研究了过程中指数功涨落与过程绝热性程度之间的关系,验证了最小功涨落原理<sup>[71]</sup>。

本篇论文的结构如下:第一章是绪论。第二章介绍量子热力学的基础概念与相关理论、实验研究的进展。第三章介绍 NV 色心的基本性质以及基于 NV 色心的量子热力学实验装置。第四章论述实现两点测量方案并检验 Crooks 涨落定理的实验工作。第五章论述检验最小功涨落原理的实验工作。第六章进行总结与展望。

## 第2章 量子热力学及其研究进展

量子热力学是一个新兴的研究领域，旨在把经典平衡态热力学和非平衡统计物理中的基础概念与基本原理拓展到微观量子系统中，探索量子效应对系统热力学行为的影响。非平衡统计物理在理论上的突破推动了量子热力学的理论发展。单原子和分子尺度上控制与读出技术的进步为量子热力学的实验研究提供了便利。量子热力学在过去二十年里发展迅速，产出了许多重要的成果，包括各种量子涨落定理<sup>[16,28,32-44,73-86]</sup>，各种量子热力学器件<sup>[87-94]</sup>。然而量子热力学依然有许多等待探索的问题，比如开放量子系统中热力学量的涨落，量子热力学与量子信息的关系，量子热力学器件的量子优势。本章介绍量子热力学的基础概念与基本原理以及量子热力学理论与实验的研究进展。

### 2.1 量子热力学基础：概念，原理与应用

#### 2.1.1 量子功与量子热

考虑一个量子系统，其哈密顿量是  $H(t)$ ，其状态由密度矩阵  $\rho(t)$  描述，该系统内能被定义为<sup>[3]</sup>：

$$U(t) = \text{Tr}[\rho(t)H(t)]. \quad (2.1)$$

系统的哈密顿量与状态随时间变化可以导致系统的内能也随时间变化。系统内能的变化可以被拆成两项：

$$dU(t) = \text{Tr}[\rho(t)\dot{H}(t)]dt + \text{Tr}[\dot{\rho}(t)H(t)]dt. \quad (2.2)$$

其中哈密顿量变化导致内能变化的一项被定义为外界对系统做的量子功  $dW$ ，系统状态变化导致内能变化的一项被定义为系统从热库中吸收的量子热  $dQ$ ：

$$\begin{aligned} dW &= \text{Tr}[\rho(t)\dot{H}(t)]dt, \\ dQ &= \text{Tr}[\dot{\rho}(t)H(t)]dt, \end{aligned} \quad (2.3)$$

其中  $d$  代表功与热是与过程有关的热力学量。这种量子功与量子热的定义方式满足热力学第一定律<sup>[3,95-96]</sup>，即系统内能的变化等于外界对系统做的功加上系统从热库中吸收的热量。

接下来考察孤立量子系统的量子功与量子热。孤立量子系统的演化过程是一个么正过程，其运动方程为：

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho(t)]. \quad (2.4)$$

假设演化过程从  $t = 0$  开始，时长为  $\tau$ ，演化过程中总的量子热  $W$  与量子功  $Q$  为：

$$\begin{aligned} W &= \int_0^\tau dt \text{Tr}[\rho(t)\dot{H}(t)] = \text{Tr}[\rho(\tau)H(\tau)] - \text{Tr}[\rho(0)H(0)], \\ Q &= \int_0^\tau dt \text{Tr}[\dot{\rho}(t)H(t)] = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau dt \text{Tr}[[H(t), \rho(t)]H(t)] = 0, \end{aligned} \quad (2.5)$$

这里量子热  $Q = 0$  是因为迹运算的轮换不变性， $\text{Tr}[H(t)\rho(t)H(t)] = \text{Tr}[\rho(t)H(t)H(t)]$ 。可以看到在孤立量子系统的演化中，系统与热库没有热交换，系统能量的变化等于外界对系统做的功。

接下来讨论开放量子系统的量子功与量子热。开放量子系统与热库总的哈密顿量为：

$$H_{SB}(t) = H_S(t) + H_B(t) + V(t), \quad (2.6)$$

其中  $H_S(t)$  是系统的哈密顿量， $H_B(t)$  是热库的哈密顿量， $V(t)$  是系统与热库的耦合。系统  $S$  与热库  $B$  可以看作组成了一个更大的孤立系统。这个组合系统的运动方程为：

$$\dot{\rho}_{SB}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_{SB}(t), \rho_{SB}(t)]. \quad (2.7)$$

系统  $S$  的态可以由组合系统的态  $\rho_{SB}(t)$  对热库的自由度求偏迹得到：

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_B[\rho_{SB}(t)]. \quad (2.8)$$

当热库  $B$  的自由度远大于系统  $S$  的自由度，系统  $S$  与热库  $B$  的耦合  $V(t)$  足够弱时，系统对热库的影响可以忽略<sup>[97-100]</sup>。此时系统  $S$  的运动方程可以写成 Lindblad 主方程<sup>[101-102]</sup>的形式：

$$\dot{\rho}_S(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_S(t), \rho_S(t)] + \sum_i \gamma_i \left( L_i \rho_S(t) L_i^\dagger - \frac{1}{2} \{L_i^\dagger L_i, \rho_S(t)\} \right), \quad (2.9)$$

其中  $\gamma_i$  是与系统热库耦合有关的耗散系数。在这样一个量子过程中，系统与热库之间存在的热交换为：

$$Q = \sum_i \int_0^\tau dt \text{Tr} \left[ \gamma_i \left( L_i \rho L_i^\dagger - \frac{1}{2} \{L_i^\dagger L_i, \rho\} \right) H(t) \right]. \quad (2.10)$$

最近一些研究指出当量子系统  $S$  与热库  $B$  的耦合十分强烈时，量子功与量子热会表现出更复杂的形式<sup>[103-106]</sup>。

量子热力学与经典热力学中热力学量的概念并不完全独立，它们之间有一定的对应关系。考虑一个哈密顿量是  $H$  的量子系统，其热平衡态为：

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad (2.11)$$

其中  $\beta = 1/(k_B T)$  是系统的逆温度，它是玻尔兹曼常数  $k_B$  与温度  $T$  乘积的倒数， $Z = \text{Tr}(e^{-\beta H})$  是配分函数。热平衡态  $\rho_{eq}$  的冯诺依曼熵为：

$$\begin{aligned} S_{vn} &= -\text{Tr}[\rho_{eq} \ln(\rho_{eq})] \\ &= \beta \left[ \text{Tr}(\rho_{eq} H) + \frac{\ln Z}{\beta} \right] \\ &= \beta(U - F), \end{aligned} \quad (2.12)$$

其中  $U$  是  $\rho_{eq}$  的内能， $F = -\ln Z/\beta$  是系统的自由能。可以看到量子系统热平衡态的冯诺依曼熵与经典平衡态热力学中的吉布斯熵一致。假设过程中逆温度  $\beta$  保持不变，即过程是一个等温过程，过程中系统自由能的变化为：

$$\begin{aligned} dF &= -\frac{1}{\beta} \frac{dZ}{Z} \\ &= \text{Tr}(dH \rho_{eq}) \\ &= dW, \end{aligned} \quad (2.13)$$

等温过程中系统自由能的变化  $dF$  等于外界对系统做的功  $dW$ ，与经典热力学中的等温过程相符。系统冯诺依曼熵的变化为：

$$\begin{aligned} dS_{vn} &= \beta(dU - dF) \\ &= \beta(dW + dQ - dF) \\ &= \beta dQ, \end{aligned} \quad (2.14)$$

熵增  $dS_{vn}$  正比于系统吸收的热量  $dQ$ ，与经典热力学中的等温过程相符。

虽然在经典系统与量子系统中，功与热的概念存在一定的对应关系，但它们的测量方式在这两种系统中却有显著不同。对于经典系统，测量其在参数空间中的轨迹并计算沿着轨迹的积分就可以得到功与热<sup>[45-46]</sup>。但是这种方法并不适用于量子系统，主要是因为量子测量本身会干扰系统的状态从而影响系统的后续演化。对于与热库存在强耦合的开放量子系统，如何测量其在演化过程中的功与热仍然是一个有待充分研究的问题<sup>[103,107]</sup>。孤立量子系统则因为其相对简单的动力学演化过程吸引了大量的理论与实验的研究兴趣<sup>[32-33,58-59]</sup>。特别是孤立量子系统与热库之间没有热交换，这一特点为研究量子功提供了便利。

孤立量子系统的功可以由两点测量方案得到，外界对系统所做的量子功由在过程开始前与结束后对系统在能量基底下的两次投影测量所得的能量之差来确定。如图2.1所示，系统由含时哈密顿量  $H(t)$  驱动演化，过程时长为  $\tau$ ，过程中哈密顿量从  $H(0)$  变为  $H(\tau)$ 。演化开始前系统的初态是  $\rho^0$ 。演化开始前的第一次投影测量把系统投影到  $H(0)$  的一个本征态上，比如说  $|n\rangle$ ，得到系统的能量是  $E_n^0$ ，概率为：

$$p_n^0 = \text{Tr}[\rho^0 |n\rangle\langle n|], \quad (2.15)$$

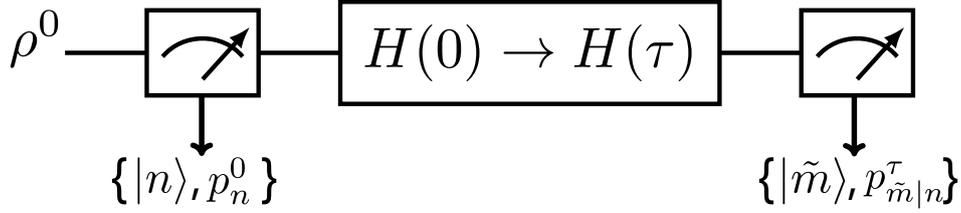


图 2.1 两点测量方案测量量子功分布

图注 系统的初态是  $\rho^0$ ，在第一次投影测量中，以  $p_n^0$  的概率得到能量本征态  $|n\rangle$ ，对应的本征能量是  $E_n^0$ 。接着是哈密顿量切换过程  $H(0) \rightarrow H(\tau)$ 。然后是第二次投影测量，当第一次投影测量的结果为  $|n\rangle$  时，第二次投影测量以  $p_{\tilde{m}|n}^\tau$  得到能量本征态  $|\tilde{m}\rangle$ ，对应的本征能量是  $E_{\tilde{m}}^\tau$ 。哈密顿量切换过程中的量子功为在过程开始前与结束后的两次能量基底下的投影测量得到的本征能量之差， $W = E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0$ 。

第一次投影测量后，系统从  $|n\rangle$  开始演化，对应的演化算符为：

$$\mathcal{U}(\tau) = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau H(t) dt}, \quad (2.16)$$

其中  $\mathcal{T}$  是时序算符。演化结束后系统的状态为：

$$\rho_n^\tau = \mathcal{U}(\tau) |n\rangle \langle n| \mathcal{U}^\dagger(\tau), \quad (2.17)$$

演化结束后的第二次投影测量把系统投影到  $H(\tau)$  的一个本征态上，比如说  $|\tilde{m}\rangle$ ，得到系统的能量是  $E_{\tilde{m}}^\tau$ ，概率为：

$$p_{\tilde{m}|n}^\tau = \text{Tr}[\rho_n^\tau |\tilde{m}\rangle \langle \tilde{m}|]. \quad (2.18)$$

两次投影测量给出来系统在演化过程中的量子功为：

$$W_{\tilde{m}n} = E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0. \quad (2.19)$$

两点测量方案得到的功不是一个确定的值，而满足一个离散的分布，分布函数为：

$$P(W) = \sum_{\tilde{m}, n} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta(W - W_{\tilde{m}n}). \quad (2.20)$$

其中  $\delta(W - W_{\tilde{m}n})$  是 Kronecker 函数，当  $W$  取值为  $W = W_{\tilde{m}n}$  时  $\delta(W - W_{\tilde{m}n}) = 1$ ， $W$  为其他值时  $\delta(W - W_{\tilde{m}n}) = 0$ 。如果过程中没有量子功只有量子热交换，两点测量方案也可以用来测量量子热分布。

### 2.1.2 量子涨落定理

涨落定理<sup>[22-24]</sup>是一系列揭示非平衡热力学过程中的热力学量涨落与平衡态性质之间关系的恒等式。在经典平衡态热力学中，宏观系统由大量微观粒子构成，这些粒子的能量遵循玻尔兹曼分布。系统的总能量是所有微观粒子能量的累加，因此存在涨落。然而在包含大量微观粒子的系统中，热力学量的涨落远小于其统

计平均值，对系统可观测行为影响不大。但当系统从宏观尺度过渡到微观尺度，或者从平衡态演化到非平衡态时，热力学量的涨落可以导致与系统的统计平均行为有显著偏差的可观测现象<sup>[21]</sup>，此时涨落效应不可忽视。非平衡统计物理对于这些涨落的研究促成了各种涨落定理的发展。涨落定理按照其研究对象区分，可以分为功的涨落定理<sup>[25-27]</sup>，热的涨落定理<sup>[28]</sup>，熵<sup>[29-30]</sup>的涨落定理等等。涨落定理根据其成立的形式可分为两类。一类是研究研究单向过程中的统计平均的积分涨落定理，其形式为  $\langle e^{-A} \rangle = e^{-B}$ 。这里的  $A$  是与涨落定理研究对象有关的无量纲量，而  $B$  是与系统平衡态性质相关的无量纲量。另一类是研究正向与反向过程中概率分布之间关系的微分涨落定理，其形式为  $P^F(A)/P^B(-A) = e^A$ 。这里的  $P^F(A)$  与  $P^B(-A)$  分别是正向与反向过程中  $A$  的分布概率。这一小节介绍各种涨落定理在量子系统中的推广。

### 1. Jarzynski 等式

Jarzynski 等式是非平衡统计物理的一个重要成果，由 Jarzynski 在 1997 年提出<sup>[25]</sup>。Jarzynski 等式是热力学第二定律的拓展和深化，以等式的形式把系统在非平衡热力学过程中的功与系统平衡态自由能的变化联系起来。Jarzynski 等式属于积分涨落定理，形式如下：

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad (2.21)$$

其中  $\langle e^{-\beta W} \rangle$  是非平衡热力学过程中指数功  $e^{-\beta W}$  的统计平均值， $\Delta F$  是系统平衡态自由能的变化。

接下来给出 Jarzynski 等式在量子系统中的推广。假设系统经历含时哈密顿量  $H(t)$  驱动的过程。Jarzynski 等式要求系统从哈密顿量  $H(0)$  下的热平衡态出发：

$$\rho^0 = \frac{e^{-\beta H(0)}}{Z^0}. \quad (2.22)$$

第一次投影测量得到的概率分布为：

$$p_n^0 = \frac{e^{-\beta E_n^0}}{Z^0}. \quad (2.23)$$

过程中系统的哈密顿量从  $H(0)$  切换到  $H(\tau)$ ，演化算符是  $\mathcal{U}_F(\tau)$ 。第二次投影测量得到的条件概率分布为：

$$p_{\tilde{m}|n}^\tau = |\langle \tilde{m} | \mathcal{U}_F(\tau) | n \rangle|^2. \quad (2.24)$$

两点测量方案给出的量子功分布为：

$$P(W) = \sum_{\tilde{m}, n} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta[W - (E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0)]. \quad (2.25)$$

利用功分布  $P(W)$ , Jarzynski 等式的左边可以写成:

$$\begin{aligned}
 \langle e^{-\beta W} \rangle &= \int P(W) e^{-\beta W} dW \\
 &= \sum_{\bar{m}, n} \frac{e^{-\beta E_n^0}}{Z_0} p_{\bar{m}|n} e^{-\beta(E_{\bar{m}}^\tau - E_n^0)} \\
 &= \frac{Z^\tau}{Z^0} \\
 &= e^{-\beta \Delta F}.
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

这里倒数第二个等式成立是因为  $p_{\bar{m}|n}$  满足:

$$\sum_n p_{\bar{m}|n} = 1. \tag{2.27}$$

这就证明了在量子系统中 Jarzynski 等式成立。虽然这里只考虑了孤立量子系统的么正过程, 人们发现 Jarzynski 等式在开放量子系统的演化过程中依然成立<sup>[34]</sup>。

值得一提的是, 从 Jarzynski 等式出发可以推导热力学第二定律。热力学第二定律的一种数学表达形式是克劳修斯不等式:

$$\langle W \rangle \geq \Delta F. \tag{2.28}$$

外界对系统做的功总要超过系统自由能的增加, 超过的部分是在过程中耗散掉的功。等号成立的条件是过程可逆, 可逆过程中没有耗散功。从 Jarzynski 等式出发可以推导克劳修斯不等式, 过程如下:

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta \Delta F} &= \langle e^{-\beta W} \rangle, \\
 e^{-\beta \Delta F} &\geq e^{-\beta \langle W \rangle}, \\
 \langle W \rangle &\geq \Delta F.
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

这里第二步利用了指数函数的凸性与 Jensen 不等式<sup>[108-109]</sup>。

## 2. Crooks 涨落定理

受到 Jarzynski 等式的启发, Crooks 在 1999 年提出 Crooks 涨落定理<sup>[27]</sup>。与 Jarzynski 等式只关心单向过程中的功分布不同, Crooks 涨落定理涉及互为时间反演对称的正向与反向过程。Crooks 涨落定理把正向与反向过程中的量子功分布联系在一起, 揭示了热力学过程中的不可逆性。Crooks 涨落定理属于微分涨落定理, 形式如下:

$$\frac{P^F(W)}{P^B(-W)} = e^{\beta(W - \Delta F)}, \tag{2.30}$$

其中  $P^F(W)$  是正向过程中量子功分布的概率,  $P^B(-W)$  是反向过程中对应的概率,  $\Delta F$  是过程前后系统平衡态自由能的变化。正向过程中的功  $W > \Delta F$  时, 其

概率大于反向过程中对应的概率，而功  $W < \Delta F$  时，其概率小于反向过程中对应的概率。这个关系反应了互为时间反演对称的正向和反向过程之间的不对称性，揭示了不可逆性的存在。

接下来给出 Crooks 涨落定理在量子系统的推广。假设系统经历的正向过程由含时哈密顿量  $H(t)$  驱动。正向过程时长为  $\tau$ ，系统哈密顿量从  $H(0)$  切换到  $H(\tau)$ ，演化算符是  $\mathcal{U}_F(\tau)$ 。正向过程中的量子功分布为：

$$P^F(W) = \sum_{\tilde{m}, n} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta[W - (E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0)], \quad (2.31)$$

反向过程中系统哈密顿量从  $H(\tau)$  切换到  $H(0)$ ，演化算符是  $\mathcal{U}_B(\tau) = \mathcal{U}_F^\dagger(\tau)$ 。反向过程中有：

$$p_{\tilde{m}}^0 = \frac{e^{-\beta E_{\tilde{m}}^\tau}}{Z^\tau} = e^{-\beta(W_{\tilde{m}n} - \Delta F)} p_n^0, \quad (2.32)$$

以及：

$$p_{n|\tilde{m}}^\tau = |\langle n | \mathcal{U}_F^\dagger(\tau) | \tilde{m} \rangle|^2 = p_{\tilde{m}|n}^\tau. \quad (2.33)$$

反向过程中的量子功分布为：

$$\begin{aligned} P^B(-W) &= \sum_{n, \tilde{m}} p_{\tilde{m}}^0 p_{n|\tilde{m}}^\tau \delta[W + (E_n^0 - E_{\tilde{m}}^\tau)] \\ &= \sum_{\tilde{m}, n} e^{-\beta(W_{\tilde{m}n} - \Delta F)} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta[W - (E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0)] \\ &= e^{-\beta(W - \Delta F)} P^F(W). \end{aligned} \quad (2.34)$$

这就证明了在量子系统中 Crooks 涨落定理成立。

值得一提的是 Crooks 涨落定理的成立条件比 Jarzynski 等式更为严格。从 Crooks 涨落定理出发可以证明 Jarzynski 等式，反之则不可行。Crooks 涨落定理到 Jarzynski 等式的推导过程如下：

$$\begin{aligned} \frac{P^F(W)}{P^B(-W)} &= e^{\beta(W - \Delta F)}, \\ P_F(W) e^{-\beta W} &= P_B(W) e^{-\beta \Delta F}, \\ \sum P_F(W) e^{-\beta W} &= e^{-\beta \Delta F} \sum P_B(W), \\ \langle e^{-\beta W} \rangle &= e^{-\beta \Delta F}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

### 3. 热交换涨落定理

Jarzynski 等式和 Crooks 涨落定理研究系统在热力学过程中的功。系统在热力学过程中还可以与热库发生热交换，对应的热交换涨落定理由 Jarzynski 和 Wojcik 在 2005 年提出<sup>[28]</sup>。热交换涨落定理把正向与反向过程中的热分布联系

在一起, 属于微分涨落定理, 其形式如下:

$$\frac{P^F(Q)}{P^B(-Q)} = e^{A\beta Q}, \quad (2.36)$$

其中  $P^F(Q)$  和  $P^B(Q)$  分别是正向与反向过程中的热交换的分布函数,  $\Delta\beta$  是发生热交换的两个子系统之间的逆温度的差。

使用两点测量方案给出的量子热分布可以把热交换涨落定理推广量子系统中。考虑包含两个子系统  $A$  和  $B$  的孤立量子系统  $S$ , 其哈密顿量为:

$$H_S = H_A \otimes I_B + I_A \otimes H_B + V_{AB}, \quad (2.37)$$

其中  $H_A$  和  $H_B$  是子系统  $A$  和  $B$  的哈密顿量,  $I_A$  和  $I_B$  是  $A$  和  $B$  各自希尔伯特空间中的单位矩阵,  $V_{AB}$  是  $A$  和  $B$  之间的相互作用。为了方便研究子系统  $A$  和  $B$  之间的热交换, 这里假设系统哈密顿量  $H_S$  不含时, 于是演化过程中外界对系统  $S$  不做功。因为  $S$  是孤立量子系统, 演化过程中系统  $S$  与热库也没有热交换, 所以系统  $S$  能量守恒。

正向过程开始前, 子系统  $A$  和  $B$  都在各自的哈密顿量  $H_A$  和  $H_B$  的热平衡态上, 它们的逆温度分别是  $\beta_A$  和  $\beta_B$ 。系统的初态是子系统  $A$  和  $B$  各自热平衡态的直积态:

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta_A H_A}}{Z_A} \otimes \frac{e^{-\beta_B H_B}}{Z_B}. \quad (2.38)$$

正向过程前的第一次投影测量把系统投影到  $|n_A\rangle \otimes |n_B\rangle$ , 对应的概率为:

$$p_n^0 = \frac{e^{-\beta_A E_n^A}}{Z_A} \frac{e^{-\beta_B E_n^B}}{Z_B}. \quad (2.39)$$

正向过程时长为  $\tau$ , 对应的演化算符为:

$$\mathcal{U}'_F(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_S \tau}. \quad (2.40)$$

正向过程后的第二次投影测量把系统投影到  $|\tilde{m}_A\rangle \otimes |\tilde{m}_B\rangle$ , 对应的概率是

$$p_{\tilde{m}|n}^\tau = \text{Tr}[\mathcal{U}'_F(\tau)|n_A\rangle\langle n_B|\langle n_A|\langle n_B|(\mathcal{U}'_F)^\dagger(\tau)|\tilde{m}_A\rangle\langle \tilde{m}_B|\langle \tilde{m}_A|\langle \tilde{m}_B|]. \quad (2.41)$$

两次投影测量得到子系统  $A$  向  $B$  传递的热量为:

$$Q_{\tilde{m}n} = E_{\tilde{m}}^B - E_n^B = E_n^A - E_{\tilde{m}}^A, \quad (2.42)$$

其中第二个等式成立是因为演化过程中系统  $S$  能量守恒。正向过程中量子热分布函数为:

$$P^F(Q) = \sum_{\tilde{m}, n} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta(Q - Q_{\tilde{m}n}). \quad (2.43)$$

反向过程的演化算符为:

$$\mathcal{U}'_B(\tau) = (\mathcal{U}'_F)^\dagger(\tau). \quad (2.44)$$

反向过程中有:

$$p_{\tilde{m}}^0 = \frac{e^{-\beta_A E_{\tilde{m}}^A} e^{-\beta_B E_{\tilde{m}}^B}}{Z^A Z^B} = e^{-(\beta_B - \beta_A)Q} p_n^0. \quad (2.45)$$

以及:

$$p_{n|\tilde{m}}^\tau = \text{Tr}[\mathcal{U}'_B(\tau)|\tilde{m}_A\rangle|\tilde{m}_B\rangle\langle\tilde{m}_A|\langle\tilde{m}_B|(\mathcal{U}'_B)^\dagger(\tau)|n_A\rangle|n_B\rangle\langle n_A|\langle n_B|] = p_{\tilde{m}|n}^\tau. \quad (2.46)$$

反向过程中量子热分布函数为:

$$\begin{aligned} P^B(-Q) &= \sum_{n,\tilde{m}} p_{\tilde{m}}^0 \cdot p_{n|\tilde{m}}^\tau \delta(Q + Q_{n\tilde{m}}) \\ &= \sum_{n,\tilde{m}} e^{-(\beta_B - \beta_A)Q} p_n^0 \cdot p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta(Q - Q_{\tilde{m}n}) \\ &= e^{-\Delta\beta Q} P^F(Q). \end{aligned} \quad (2.47)$$

于是就证明了在量子系统中热交换涨落定理成立。

### 2.1.3 量子热机

量子热力学的一个重要方向就是研究量子热力学器件, 比如说量子热机<sup>[87-88,110-111]</sup>, 量子制冷机<sup>[89-90]</sup>和量子电池<sup>[91]</sup>。其中对量子热机的研究最为广泛。量子热机是经典热机在量子领域中的拓展, 可以表现出能量量子化与量子相干性等量子效应。探索这些量子效应能否给量子热机带来性能上的提升以及实现具有量子优势的量子热机是量子热力学研究的目标之一。这一小节介绍量子热机的几个基本工作模型。

#### 1. 量子热机工作中的一些基本过程

量子热机的工作物质是量子系统。量子系统在循环过程从高温热库吸收热量, 向低温热库放出热量, 并对外做功。接下来介绍组成循环过程中的几种量子过程。

首先介绍量子等温过程。在量子领域中, 等温过程的概念得到拓展, 与其经典对应既有区别又保留了基本的相似性。经典等温过程发生在经典系统在保持恒定温度的情况下经历体积与压强的变化, 过程中系统对外做功或是从外提取功, 并与热库之间有热交换。量子等温过程则涉及量子系统, 在类似的恒温条件下演化。然而量子系统的能量量子化特性使得量子等温过程与其经典对应存在不同。

以一个二能级系统为例分析量子等温过程。假设过程中系统的哈密顿量为:

$$H(t) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta(t) \end{bmatrix}. \quad (2.48)$$

$H(t)$  的本征能量是  $E_0(t) = 0$  与  $E_1(t) = \Delta(t)$ 。过程中系统与热库保持接触保持逆温度  $\beta$  不变，系统的能级布居度满足：

$$\begin{aligned} P_0(t) &= \frac{1}{1 + e^{-\beta\Delta(t)}}, \\ P_1(t) &= \frac{e^{-\beta\Delta(t)}}{1 + e^{-\beta\Delta(t)}}, \end{aligned} \quad (2.49)$$

假设过程时长为  $\tau$ ，过程中量子功为：

$$W = \int_0^\tau P_1(t) d\Delta = \Delta(\tau) - \Delta(0) + \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1 + e^{-\beta\Delta(\tau)}}{1 + e^{-\beta\Delta(0)}} \right), \quad (2.50)$$

量子热为：

$$Q = \int_0^\tau \Delta(t) dP_1 = -\frac{\Delta(\tau)}{1 + e^{-\beta\Delta(\tau)}} + \frac{\Delta(0)}{1 + e^{-\beta\Delta(0)}} - \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1 + e^{-\beta\Delta(\tau)}}{1 + e^{-\beta\Delta(0)}} \right). \quad (2.51)$$

量子等温过程中系统既会对外界做功或者是从外界提取功又有与热库之间的热交换。值得注意的是，与经典等温过程中系统内能不变不同，在量子等温过程中，系统的内能可以发生变化。在这个二能级系统中，系统内能的变化为：

$$\Delta U = W + Q = \Delta(\tau) \frac{e^{-\beta\Delta(\tau)}}{1 + e^{-\beta\Delta(\tau)}} - \Delta(0) \frac{e^{-\beta\Delta(0)}}{1 + e^{-\beta\Delta(0)}}. \quad (2.52)$$

接下来介绍量子等容过程。量子等容过程是经典等容过程在量子领域内的拓展。经典等容过程不涉及体积变化，过程中系统既不对外界做功也不从外界提取功，系统与热库之间有热交换。量子等容过程则涉及量子系统，过程中系统哈密顿量  $H$  保持不变。以一个二能级系统为例，系统的哈密顿量为：

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{bmatrix}. \quad (2.53)$$

$H$  的两个本征能量是  $E_0 = 0$  与  $E_1 = \Delta$ 。过程中，系统的两个能级布居度分别是  $P_0(t)$  与  $P_1(t)$ 。假设过程时长为  $\tau$ ，过程中量子热为：

$$Q = \Delta[P_1(\tau) - P_1(0)], \quad (2.54)$$

量子等容过程中系统只有与热库之间的热交换，不对外界做功也不从外界提取功。

现在介绍量子绝热过程，该过程又被称作量子等熵过程。经典绝热过程中既包括过程迅速以致于系统来不及与热库发生热交换的不可逆绝热过程，也包括过程缓慢并且系统不与热库发生热交换的可逆绝热过程。在不可逆绝热过程中，系统虽然不与外界交换热量，但由于系统内部摩擦、化学反应等不可逆因素，系统的熵增加。在可逆绝热过程中，系统不与外界交换热量，同时系统的熵保持不

变，因此也被称为等熵过程。量子绝热过程是后者在量子领域中的拓展。量子绝热过程中，系统哈密顿量变化足够缓慢使得系统能级布居度不发生变化，从而冯诺依曼熵不变。以一个二能级系统为例，系统的哈密顿量为：

$$H(t) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta(t) \end{bmatrix}. \quad (2.55)$$

系统的能级布居度  $P_0$  与  $P_1$  保持不变。假设过程时长为  $\tau$ ，过程中量子功为：

$$W = P_1[\Delta(\tau) - \Delta(0)], \quad (2.56)$$

在量子绝热过程中，系统只对外界做功或者是从外界提取功，系统与热库之间没有热交换。

接下来简单分析一下量子绝热过程中能级布居度不发生变化的原理。考虑一个任意的多能级系统在含时哈密顿量  $H(t)$  下演化。演化过程由含时薛定谔方程描述：

$$|\dot{\psi}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle. \quad (2.57)$$

$H(t)$  的瞬时本征态与本征能量由定态薛定谔方程给出，

$$H(t)|\phi_n(t)\rangle = E_n(t)|\phi_n(t)\rangle. \quad (2.58)$$

演化过程中态  $|\psi(t)\rangle$  在瞬时本征态上展开得到：

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\phi_n(t)\rangle e^{i\theta_n(t)}, \quad (2.59)$$

其中  $\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$  是动力学相位。将展开后的  $|\psi(t)\rangle$  代入到含时薛定谔方程后与  $|\phi_m(t)\rangle$  做内积得到：

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n(t) \langle \phi_m(t) | \dot{\phi}_n(t) \rangle e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]}. \quad (2.60)$$

定态薛定谔方程两边对时间求导并与  $|\phi_m(t)\rangle$  做内积得到：

$$\langle \phi_m(t) | \dot{H}(t) | \phi_n(t) \rangle + E_m(t) \langle \phi_m(t) | \dot{\phi}_n(t) \rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n(t) \langle \phi_m(t) | \dot{\phi}_n(t) \rangle. \quad (2.61)$$

假设本征能级在系统演化过程中的任意时刻都没有发生简并，对于任意的  $m \neq n$  都可以得到：

$$\langle \phi_m(t) | \dot{\phi}_n(t) \rangle = \frac{\langle \phi_m(t) | \dot{H}(t) | \phi_n(t) \rangle}{E_n(t) - E_m(t)}. \quad (2.62)$$

将其代入到  $\dot{c}_m(t)$  的表达式中得到：

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t) \langle \phi_m(t) | \dot{\phi}_m(t) \rangle - \sum_{n \neq m} c_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \frac{\langle \phi_m(t) | \dot{H}(t) | \phi_n(t) \rangle}{E_n(t) - E_m(t)}. \quad (2.63)$$

系统哈密顿量的变化足够缓慢时，对于任意的一对不相等的  $m$  与  $n$ ，条件  $\frac{\hbar \langle \phi_m(t) | \dot{H}(t) | \phi_n(t) \rangle}{[E_n(t) - E_m(t)]^2} \ll 1$  都能得到满足。这一条件被称为量子绝热条件。此时  $\dot{c}_m(t)$  的第二项可以忽略，因此可以得到：

$$c_m(t) = c_m(0)e^{i\gamma_m(t)}. \quad (2.64)$$

其中  $\gamma_m(t) = i \int_0^t \langle \phi_m(t') | \dot{\phi}_m(t') \rangle dt'$  是几何相位。此时能级布居度满足：

$$P_m(t) = |c_m(t)|^2 = |c_m(0)e^{i\gamma_m(t)}|^2 = P_m(0). \quad (2.65)$$

这就证明了当系统哈密顿量  $H(t)$  的变换足够慢时，系统的能级布居度不变。

## 2. 量子卡诺循环与量子奥托循环

接下来介绍两种量子热力学循环过程：量子卡诺循环与量子奥托循环。

首先介绍量子卡诺循环。以一个二能级量子系统作为量子热机的工作物质为例，系统的哈密顿量是

$$H(t) = \Delta(t)|e(t)\rangle\langle e(t)|, \quad (2.66)$$

其中  $\Delta(t)$  是系统的能级差， $|e(t)\rangle$  是系统的激发态能级。如图2.2的子图 (a) 所示的量子卡诺循环包括两个量子等温过程与两个量子绝热过程。首先系统经历一个与高温热库接触的等温过程  $A \rightarrow B$ 。A 点是一个与高温热库热平衡的态。高温热库的温度  $T^h$  与系统在 A 点的能级差  $\Delta^A$  与激发态布居度之间的关系为：

$$T^h = -\frac{k_B}{\Delta^A} \ln \left( \frac{P_e^A}{1 - P_e^A} \right). \quad (2.67)$$

过程  $A \rightarrow B$  中系统能级差从  $\Delta^A$  变为  $\Delta^B$ ，激发态布居度从  $P_e^A$  变为  $P_e^B$ ，系统到达另一个与高温热库热平衡的态。然后系统经历一个量子绝热过程  $B \rightarrow C$ ，脱离高温热库的热平衡态到达低温热库的热平衡态。过程中能级差从  $\Delta_B$  变为  $\Delta_C$ ，能级布居度不变。低温热库的温度为：

$$T^c = -\frac{k_B}{\Delta_C} \ln \left( \frac{P_e^C}{1 - P_e^C} \right). \quad (2.68)$$

接着系统经历一个与低温热库接触的等温过程  $C \rightarrow D$ ，系统能级差从  $\Delta_C$  变为  $\Delta_D$ ，激发态布居度从  $P_e^C$  变为  $P_e^D$ 。最后系统经历另一个量子绝热过程  $D \rightarrow A$ ，脱离低温热库的热平衡态到达高温热库的热平衡态。过程中能级差从  $\Delta_D$  变为  $\Delta_A$ ，能级布居度不变。量子卡诺循环中量子系统在与高温热库接触的等温过程中从热库吸热  $Q_h$ ，在与低温热库接触的等温过程时对热库放热  $Q_c$ ，它们的大小分别为：

$$\begin{aligned} Q_h &= T_h(S_{vn,B} - S_{vn,A}), \\ Q_c &= T_c(S_{vn,C} - S_{vn,D}), \end{aligned} \quad (2.69)$$

其中  $S_{vn,C} = S_{vn,B}$  以及  $S_{vn,D} = S_{vn,A}$ ，它们都是系统在各自状态的冯诺依曼熵，等号成立是因为绝热过程能级布居度不变，从而冯诺依曼熵不变。整个循环过程中系统对外做功的大小为：

$$W = W_{\text{out}}^{AB} + W_{\text{out}}^{BC} - W_{\text{in}}^{CD} - W_{\text{in}}^{DA} = Q_h - Q_c, \quad (2.70)$$

与系统从高温热库吸热与向低温热库放热之差相等。量子卡诺热机的工作效率是

$$\eta_C = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (2.71)$$

与经典卡诺热机的工作效率相等。虽然这里的结论源于对一个二能级量子系统的研究，但这一发现同样适用于其他情形，比如由势阱中的单粒子<sup>[87]</sup>，多能级原子<sup>[110]</sup>，以及简谐振子<sup>[4,112]</sup>等组成的量子卡诺热机，它们的工作效率与经典卡诺热机的工作效率相等。

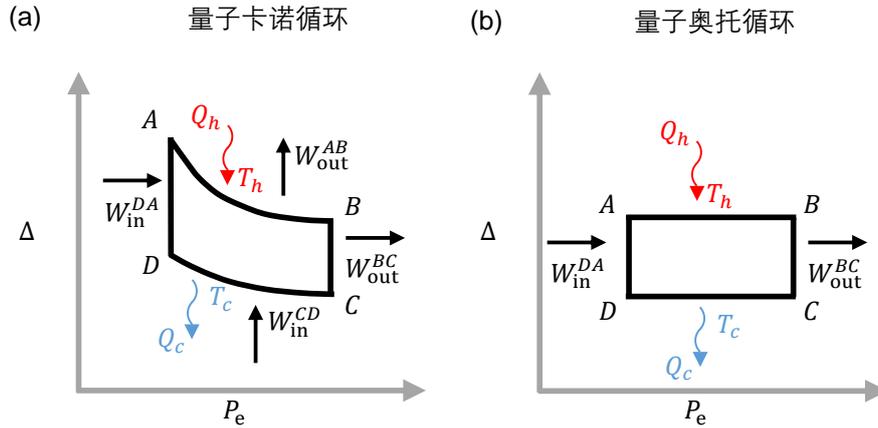


图 2.2 量子卡诺循环与量子奥托循环

图注 (a): 基于二能级量子系统的量子卡诺循环的示意图。 $\Delta$  是系统能级差， $P_e$  是系统激发态布居度。 $A \rightarrow B(C \rightarrow D)$  是量子等温膨胀（压缩）过程。过程中系统和温度为  $T_h$  ( $T_c$ ) 的高（低）温热库保持接触，系统吸收（放出）热量  $Q_h$  ( $Q_c$ )，系统对外做功  $W_{\text{out}}^{AB}$ （外界对系统做功  $W_{\text{in}}^{CD}$ ）。 $B \rightarrow C(D \rightarrow A)$  是量子绝热膨胀（压缩）过程。过程中系统对外做功  $W_{\text{out}}^{BC}$ （外界对系统做功  $W_{\text{in}}^{DA}$ ）。(b): 一个基于二能级量子系统的量子奥托循环的示意图。 $A \rightarrow B(C \rightarrow D)$  是量子等容膨胀（压缩）过程。过程中系统和温度为  $T_h$  ( $T_c$ ) 的高（低）温热库保持接触，系统吸收（放出）热量  $Q_h$  ( $Q_c$ )。 $B \rightarrow C(D \rightarrow A)$  是量子绝热膨胀（压缩）过程。过程中系统对外做功  $W_{\text{out}}^{BC}$ （外界对系统做功  $W_{\text{in}}^{DA}$ ）。

现在介绍量子奥托循环。如图2.2的子图 (b) 所示的量子奥托循环包括两个量子等容过程与两个量子绝热过程。首先是与高温热库接触的量子等容过程  $A \rightarrow B$ ，系统从热库中吸收热量直到系统与热库达到热平衡。过程中系统能级差保持不变，激发态布居度从  $P_e^A$  变到  $P_e^B$ ，吸收的热量为：

$$Q_h = \Delta^B (P_e^B - P_e^A). \quad (2.72)$$

然后是量子绝热过程  $B \rightarrow C$ ，过程中系统的能级布居度保持不变，能级差从  $\Delta_B$  变为  $\Delta_C$ ，系统对外做功的大小为：

$$W_{\text{out}}^{BC} = P_e^B(\Delta^B - \Delta^C), \quad (2.73)$$

接着是与低温热库接触的量子等容过程  $C \rightarrow D$ ，系统向热库中放出热量直到系统与热库达到热平衡。过程中系统的能级差保持不变，激发态布居度从  $P_e^C$  变到  $P_e^D$ ，系统向热库放出的热量的大小为：

$$Q_c = \Delta^D(P_e^C - P_e^D), \quad (2.74)$$

最后是量子绝热过程  $D \rightarrow A$ ，过程中系统的能级布居度保持不变，能级差从  $\Delta_D$  变为  $\Delta_A$ ，外界对系统做功的大小为：

$$W_{\text{in}}^{DA} = P_e^D(\Delta_A - \Delta_D), \quad (2.75)$$

利用量子等容过程中系统能级差不变，量子绝热过程中系统能级布居度不变，循环过程中系统输出功的大小为：

$$W = W_{\text{out}}^{BC} - W_{\text{in}}^{DA} = (\Delta^B - \Delta^D)(P_e^B - P_e^D). \quad (2.76)$$

量子奥托热机的效率是

$$\eta_O = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{\Delta^D}{\Delta^B}. \quad (2.77)$$

注意到  $B$  和  $D$  分别是与高温热库以及低温热库热平衡的态，满足：

$$\begin{aligned} P_e^B &= \frac{1}{1 + e^{\Delta^B/k_B T_h}}, \\ P_e^D &= \frac{1}{1 + e^{\Delta^D/k_B T_c}}, \end{aligned} \quad (2.78)$$

并且量子奥托热机的输出功  $W > 0$  要求  $P_e^B \geq P_e^D$ ，从而可以得到：

$$\begin{aligned} e^{\frac{\Delta^B}{k_B T_h}} &\leq e^{\frac{\Delta^D}{k_B T_c}}, \\ \frac{\Delta^B}{T_h} &\leq \frac{\Delta^D}{T_c}, \\ \frac{T_c}{T_h} &\leq \frac{\Delta^D}{\Delta^B}, \end{aligned} \quad (2.79)$$

因此量子奥托热机的效率满足：

$$\eta_O \leq 1 - \frac{T_c}{T_h} = \eta_C, \quad (2.80)$$

即量子奥托热机的工作效率的上限是卡诺极限。

## 2.2 量子热力学研究进展

上一节介绍了经典热力学中基本概念与基本原理在量子系统中的拓展。这一节介绍量子热力学理论与实验研究的一些进展。

### 2.2.1 量子热力学理论研究进展

#### 1. 量子涨落定理研究进展

量子热力学理论研究的深入及其与其它方向的交叉逐渐丰富量子涨落定理的内容。对量子热力学系统量子特性的研究推动了人们研究量子相干性，量子关联等量子特性对量子涨落定理的影响。在与非厄米物理的交叉领域中，人们研究在非厄米哈密顿量驱动的过程中的量子涨落定理。在与量子信息的交叉领域中，人们研究量子测量反馈控制过程中的量子涨落定理。

量子涨落定理要求系统的初态是一个没有量子相干性的热平衡态。因此虽然两点测量方案中的投影测量会破坏量子态的相干性，其依然是检验量子涨落定理的标准方案。近年来人们尝试研究量子相干性，量子关联等量子特性对量子涨落定理的影响<sup>[16]</sup>。最近一个用动态 Bayes 网络的方法<sup>[113]</sup>的研究发现量子关联会修正热交换涨落定理。考虑一个由两个子系统  $A$  和  $B$  组成的量子系统，系统的哈密顿量为：

$$H_S = H_A \otimes I_B + I_A \otimes H_B + V_{AB}. \quad (2.81)$$

系统的初态为：

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta_A H_A}}{Z_A} \otimes \frac{e^{-\beta_B H_B}}{Z_B} + \chi_{AB}, \quad (2.82)$$

其中  $\chi_{AB}$  决定了系统初始量子关联的大小，并要满足：

$$\text{Tr}_A(\chi_{AB}) = \text{Tr}_B(\chi_{AB}) = 0. \quad (2.83)$$

这样子系统  $A$  和  $B$  的约化密度矩阵是各自哈密顿量  $H_A$  和  $H_B$  下的热平衡态。研究表明正向与反向过程中的热分布满足修正后的热交换涨落定理：

$$\frac{P^F(Q)}{P^B(-Q)} = \frac{e^{A\beta Q}}{\Psi(Q)}, \quad (2.84)$$

其中  $\Psi(Q)$  是只与过程中的热交换有关的修正因子。图2.3展示了量子关联对热交换涨落定理的修正，当系统初态有量子关联时  $\Psi(Q) \neq 1$ ，普通的热交换涨落定理不成立，当系统初态无量子关联时  $\Psi(Q) = 1$ ，退化到普通的热交换涨落定理。

$\mathcal{PT}$  对称过程是一种被研究人员广泛关注的非么正量子过程<sup>[114-115]</sup>。 $\mathcal{P}$  代表宇称变换， $\mathcal{T}$  代表时间反演。在同时进行宇称变换  $\mathcal{P}$  与时间反演  $\mathcal{T}$  下保持不变的哈密顿量是  $\mathcal{PT}$  对称哈密顿量， $\mathcal{PT}$  对称哈密顿量驱动的过程即为  $\mathcal{PT}$  对称过

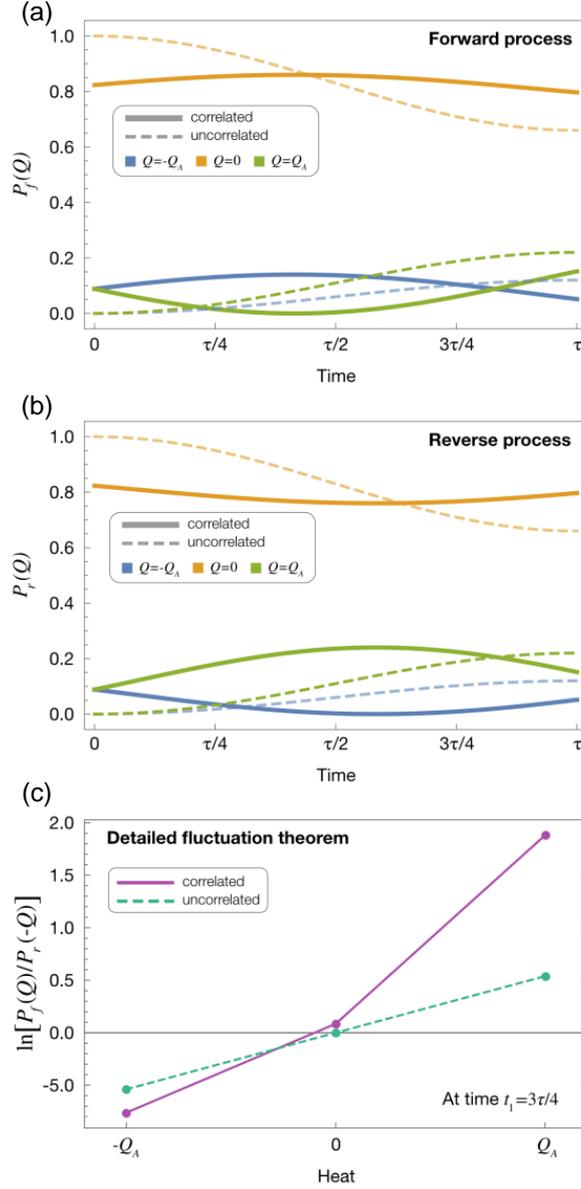


图 2.3 初始量子关联修正的热交换涨落定理

图注 (a): 正向过程中的热交换分布函数  $P_f(Q)$  与过程时长的关系。实线代表初态有量子关联, 虚线代表初态无初始关联。(b): 反向过程中的热交换分布函数  $P_r(Q)$  与过程时长的关系。实线代表初态有量子关联, 虚线代表初态无初始关联。(c): 量子关联对热交换涨落定理的修正。绿色圆点代表初态无量子关联, 热交换涨落定理得到满足。紫色圆点代表初态有量子关联, 热交换涨落定理需要修正。图片来自文献 Micadei et al.<sup>[113]</sup>

程。 $\mathcal{PT}$  对称哈密顿量  $H_{\mathcal{PT}}(t)$  引起广泛关注是因为它在某些条件下可以是一个非厄米算符同时具有实数本征值。由于  $\mathcal{PT}$  对称性,  $\mathcal{PT}$  对称哈密顿量满足<sup>[116]</sup>:

$$H_{\mathcal{PT}}^\dagger(t) = \eta(t)H_{\mathcal{PT}}(t)\eta^{-1}(t), \quad (2.85)$$

其中  $\eta(t)$  是正定厄米算符。如何描述含时  $\mathcal{PT}$  对称哈密顿量  $H_{\mathcal{PT}}(t)$  驱动的演化过程, 学术界有两种不同的观点。一种观点认为演化过程仍然由薛定谔方程来描

述<sup>[117-118]</sup>：

$$i|\dot{\psi}(t)\rangle = H_{\mathcal{PT}}(t)|\psi(t)\rangle, \quad (2.86)$$

这种观点下，在  $H_{\mathcal{PT}}(t)$  下演化的过程可以看作是高维空间中的么正演化过程中在其一个子空间内的投影。系统在子空间中可以存在耗散与增益，因此  $\mathcal{PT}$  对称过程不保迹。另外一种观点认为演化过程由修正的薛定谔方程来描述<sup>[119-120]</sup>：

$$i|\dot{\psi}(t)\rangle = [H_{\mathcal{PT}}(t) - \frac{i}{2}\eta^{-1}(t)\dot{\eta}(t)]|\psi(t)\rangle. \quad (2.87)$$

在这种观点下  $\eta(t)$  被看作是  $H_{\mathcal{PT}}(t)$  的希尔伯特空间中的含时度规， $\mathcal{PT}$  对称过程中，系统通过含时度规  $\eta(t)$  保迹：

$$\langle\psi(t)|\eta(t)|\psi(t)\rangle = 1. \quad (2.88)$$

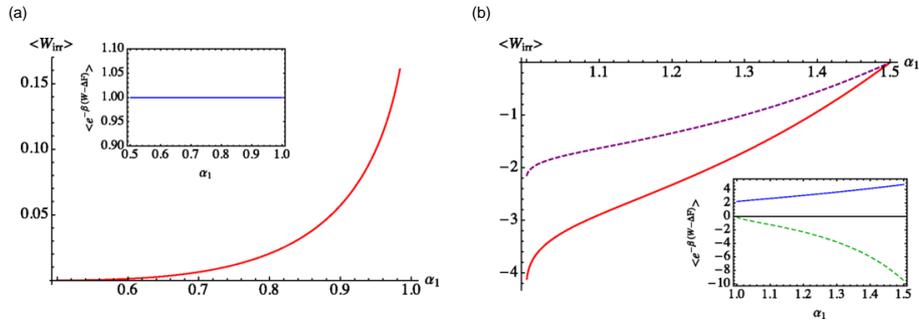


图 2.4  $\mathcal{PT}$  对称过程中的 Jarzynski 等式

图注  $W_{irr} = W - \Delta F$  是过程中的不可逆功。(a)：系统在  $\mathcal{PT}$  对称非破缺区域内演化的不可逆功。内插图展示在  $\mathcal{PT}$  对称非破缺区域内，Jarzynski 等式保持成立。(b)：系统在  $\mathcal{PT}$  对称破缺区域内演化的不可逆功。红色的实线是  $\langle W_{irr} \rangle$  的实部，紫色的虚线是  $\langle W_{irr} \rangle$  的虚部。内插图展示在  $\mathcal{PT}$  对称破缺区域内，Jarzynski 等式在实部（蓝色实线）与虚部（绿色虚线）都不成立。图片来自文献 Deffner et al.<sup>[121]</sup>

Deffner et al.<sup>[121]</sup> 研究了由修正薛定谔方程描述的过程中的 Jarzynski 等式，使用的是一个二能级模型：

$$H[\alpha(t)] = \kappa[i\alpha(t)\sigma_z - \sigma_x], \quad (2.89)$$

其中  $\alpha(t) = \alpha_0 + (\alpha_1 - \alpha_0)t/\tau$  是含时参数， $\sigma_z$  和  $\sigma_x$  是泡利算符。 $\alpha(t)$  决定哈密顿量  $H[\alpha(t)]$  本征值是否是实数。 $|\alpha(t)| < 1$  时，哈密顿量  $H[\alpha(t)]$  本征值是实数，这一区域是  $\mathcal{PT}$  对称非破缺区域。 $|\alpha(t)| > 1$  时，哈密顿量  $H[\alpha(t)]$  本征值是一对复共轭的复数，这一区域是  $\mathcal{PT}$  对称破缺区域。图2.4展示了在  $\mathcal{PT}$  对称非破缺与破缺区域内演化的 Jarzynski 等式，在  $\mathcal{PT}$  对称非破缺区域内演化时，Jarzynski 等式成立，在  $\mathcal{PT}$  对称破缺区域内演化时，Jarzynski 等式不成立。还有研究<sup>[122]</sup> 发现 Crooks 涨落定理在  $\mathcal{PT}$  对称非破缺区域内成立，而在  $\mathcal{PT}$  对称破缺区域内不成立。

除了非厄米过程中的量子涨落定理以外，量子测量反馈控制过程中信息的提取对量子涨落定理的影响也是一个值得深入研究的方向。信息对系统热力学行为的影响这一问题最早可追溯到著名的麦克斯韦妖佯谬。麦克斯韦妖是一个假想中的存在，能够测量粒子的速度并据此操作粒子。如图2.5所示，麦克斯韦妖能够将快速运动的热粒子与慢速粒子分离，从而实现热量从低温到高温的自发传递，这似乎违反了热力学第二定律。这一佯谬可以通过 Landauer 原理<sup>[123-125]</sup>解决。该原理指出麦克斯韦妖测量粒子速度会储存信息导致熵增，擦除信息时会产生热量。麦克斯韦妖和热力学系统组成的更大的系统的熵不会自发降低，遵守热力学第二定律。

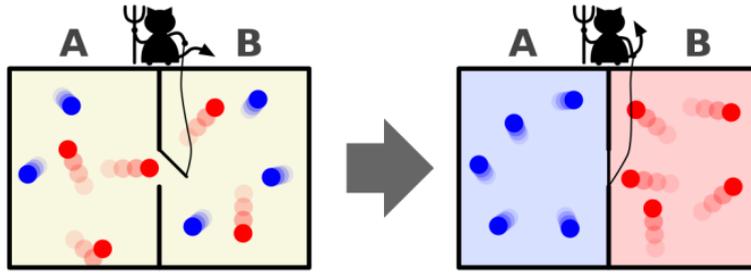


图 2.5 麦克斯韦妖

图注 麦克斯韦妖可以探测运动粒子的速度和控制门的开关。麦克斯韦妖只允许快速运动的粒子从左向右通过门，慢速运动的粒子从右向左通过门。门的右侧逐渐变热，左侧逐渐变冷，热量自发从低温流向高温。

研究发现<sup>[42-44]</sup>在量子测量反馈控制过程中可以应用麦克斯韦妖的概念，此时量子涨落定理需要进行相应的修正。考虑量子系统  $A$  和麦克斯韦妖  $M$ ，系统  $A$  的初态是初始哈密顿量  $H_A(0)$  在逆温度  $\beta$  下的热平衡态  $\rho_A^0 = e^{-\beta H_A(0)}/Z^0$ 。麦克斯韦妖  $M$  的初态是纯态  $\rho_M = |\psi_M\rangle\langle\psi_M|$ 。麦克斯韦妖  $M$  对系统  $A$  做第一次能量的投影测量，以一定的概率得到测量结果  $E_n^0$ ，对应的态为：

$$\rho_{AM,n} = \frac{P_{M,n} U_{AM}(\rho_A^0 \otimes \rho_M) U_{AM}^\dagger}{p_n}, \quad (2.90)$$

其中  $p_n = \text{Tr}[P_{M,n} U_{AM}(\rho_A^0 \otimes \rho_M) U_{AM}^\dagger]$  是对应的概率。 $U_{AM}$  是测量过程中的演化算符， $P_{M,n} = |n_M\rangle\langle n_M|$  是投影算符。测量结束系统  $A$  的态为：

$$\rho'_{A,n} = \text{Tr}_M[\rho_{AM,n}], \quad (2.91)$$

测量过程得到信息的大小由量子-经典互信息<sup>[126]</sup>量化：

$$I_{QC} = S_{vn}(\rho_A^0) - \sum_n p_n S_{vn}[\rho'_{A,n}], \quad (2.92)$$

其中  $S_{vn}$  是冯诺依曼熵。根据测量的结果对系统  $A$  反馈控制使系统的哈密顿量从  $H_A(0)$  切换到  $H_{A,n}(\tau)$ 。切换过程完成后, 对系统  $A$  做第二次能量的投影测量, 得到测量结果  $E_{\bar{m},n}^\tau$ 。因为反馈控制过程依赖于第一次测量的结果, 第二次测量与  $n$  有关。反馈控制过程中, 外界对系统做的功为:

$$W_{\bar{m}n} = E_{\bar{m},n}^\tau - E_n^0, \quad (2.93)$$

系统自由能的变化为:

$$\Delta F_n = -\frac{\ln Z^0}{\beta} + \frac{\ln Z_n^\tau}{\beta}. \quad (2.94)$$

自由能的变化与  $n$  有关是因为反馈控制过程依赖于第一次测量的结果。对所有两次测量所有可能的结果按概率求平均, 研究发现量子测量反馈控制过程中满足修正的 Jarzynski 等式:

$$\langle e^{-\beta(W-\Delta F)-I_{QC}} \rangle = 1. \quad (2.95)$$

可以看到量子测量反馈控制过程把测量提取到的量子-经典互信息引入到 Jarzynski 等式中。从修正后的 Jarzynski 等式出发还可以得到:

$$\langle W \rangle \geq \langle \Delta F \rangle - \frac{I_{QC}}{\beta}. \quad (2.96)$$

这个不等式说明如果在测量过程中提取到了信息  $I_{QC}$ , 增加系统自由能  $\langle \Delta F \rangle$  所耗费的功  $\langle W \rangle$  可以减少。

## 2. 量子热机研究进展

简单的把经典热力学的卡诺循环与奥托循环推广到量子热力学中得到的量子卡诺循环与量子奥托循环没有表现出超越经典热机效率的量子优势。随着对量子热机的研究深入, 人们逐渐提出一些具有量子优势的量子热机模型。接下来介绍量子热机的研究进展。

量子热力学中的热库可以有量子相干性, 在与具有量子相干性的热库接触下工作的量子热机可以超越卡诺极限。一个简单的模型是如图2.6所示的光子热机<sup>[127]</sup>, 腔中的光子是工作物质, 通过光子辐射压对外做功, 三能级原子的系综充当高温热库。热机与高温热库接触时, 腔内注入原子。原子稍微偏离其在热平衡态。其密度矩阵对角元满足玻尔兹曼分布, 但是较低两个能级之间的非对角元不为零, 这两个能级之间的相对相位是  $\phi$ 。这样的热库有量子相干性。光子热机的效率为:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}(1 + R \cos \phi). \quad (2.97)$$

其中  $R$  是与原子密度矩阵非对角元的大小有关的系数。通过调整非对角元的大小和相对相位可以使光子热机的效率超过卡诺极限。在光子热机模型中量子相

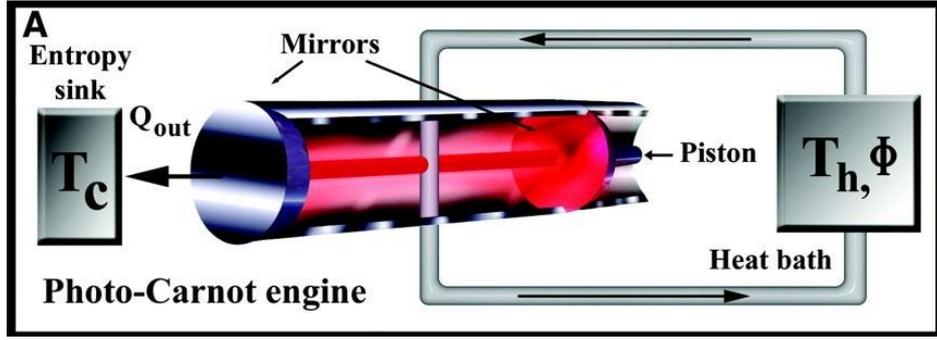


图 2.6 光子热机模型

图注 利用光压做功的热机。原子系综充当高温热库。原子是三能级原子且原子在能量较低的两个能级之间有量子相干性时，热机效率可以超过卡诺极限。图片来自于文献 Scully et al.<sup>[127]</sup>

干性使原子偏离其平衡态，对其平衡态的偏离作为一种量子资源，可以提升量子热机的效率。

除了效率，功率也是一个衡量热机性能的重要指标。假设热力学循环过程的时长为  $\tau$ ，循环过程的输出功大小为  $W$ ，热机的功率是  $P = W/\tau$ 。在经典热力学循环过程中，热机的高功率与高效率不可兼得<sup>[128-129]</sup>。工作效率达到卡诺极限的卡诺热机的循环过程由四个准静态过程组成。因此循环过程时长非常长，热机的功率非常低。从实用性考虑，经典热机在牺牲一定的效率追求高功率的输出。在最大功率输出下，效率的上限为：

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h}}, \quad (2.98)$$

这就是 Curzon-Ahlborn 效率<sup>[130-132]</sup>。研究发现<sup>[133]</sup>与处于压缩热态的热库  $B$  接触的热机可以突破 Curzon-Ahlborn 效率。压缩热态是一种偏离热平衡态的量子态，写为：

$$\rho_B = S_B \frac{e^{-\beta H_B}}{Z_B} S_B^\dagger, \quad (2.99)$$

其中  $S_B$  是作用在热库上的压缩算符。此时最大输出功率对应的效率为：

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h[1 + 2 \sin^2(r)]}}, \quad (2.100)$$

其中  $r$  是压缩参数， $r = 0$  时就回到了 Curzon-Ahlborn 效率。可以看到这个压缩热机模型的最高功率输出的效率随着热库压缩度的提高而提高。当压缩参数  $r$  足够大时甚至可以超过卡诺极限。

利用信息提取功是热机的一个重要研究方向。在经典系统中，一个著名的例子是 Szilard 热机<sup>[134]</sup>，它可以把测量系统的到的信息转化为功。研究发现量子麦克斯韦妖提取比经典麦克斯韦妖更多的功<sup>[135]</sup>，其效率随着存在的量子关联的大

小的增加而提高<sup>[136]</sup>。此外量子全同性也会影响量子 Szilard 热机提取的功<sup>[137]</sup>。充分利用量子信息实现具有量子优势的量子热机是一个值得深入探索的问题。

### 3. 其它研究进展

量子系统的热化<sup>[12,138-142]</sup>是一个热门研究方向。经典系统在与热库接触的过程中会被热化到一个热平衡态,这个状态下系统的熵达到最大。但是量子系统在么正演化过程中保持熵不变。研究量子系统的热化有助于理解量子力学与经典平衡态热力学与非平衡物理之间的关系,特别是在探索如何从微观量子规律推演宏观热力学现象。本征态热化假设<sup>[11,141,143]</sup>提出了一种量子系统的热化机制。它猜测足够复杂的量子系统拥有的本征态在实验中与具有相同平均能量的热态几乎无法区分。这个假设被认为对于不可积量子系统成立,对于一些可积量子系统,这个假设被发现不成立<sup>[144-145]</sup>。一个更具有普适性的量子系统热化的机制仍有待研究。

量子热力学资源<sup>[146-148]</sup>也是一个热门研究方向。量子资源理论<sup>[149]</sup>量化量子纠缠,量子关联等量子性质,这些性质可以让量子系统在执行一些任务时相比经典系统具有优越性。量子非热性 (Quantum athermality)<sup>[150-151]</sup>,量子相干<sup>[152]</sup>,量子关联<sup>[153]</sup>等都被视为量子热力学过程中有用的资源。量子热力学资源理论有着广泛的应用,包括研究量子功的提取<sup>[154]</sup>,量子热力学资源的转换<sup>[155]</sup>,量子过程的热力学资源消耗<sup>[156]</sup>等等。深入研究量子热力学资源有助于理解量子热力学过程中的量子特性,设计新一代量子热力学器件。

#### 2.2.2 量子热力学实验研究进展

Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理自其提出就引起了大量的实验研究兴趣,在生物大分子<sup>[45-48]</sup>,悬浮颗粒<sup>[49-50]</sup>以及其它各种经典系统<sup>[51-52]</sup>中得到了实验验证。自 Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理被推广到量子领域后<sup>[32-33]</sup>,在量子实验平台上验证这些量子涨落定理成为了热门研究课题。与经典系统不同,量子系统中功与热这些热力学过程量应该如何测量一直以来都有争议。孤立量子系统在么正演化过程中的量子功可以通过两点测量方案进行严格测量<sup>[13-14]</sup>,该方案要求实现高保真度非破坏投影测量<sup>[19,54]</sup>。如果投影测量的读出保真度不够或者是测量过程有破坏性,测得的量子功分布都会受到影响以致于不能用来检验涨落定理。因此量子涨落定理在相当长的一段时间中都缺乏实验检验。

2013年,研究人员提出通过干涉法测量量子功分布的特征函数提取量子功分布的方案<sup>[55-56]</sup>。该方法可以避开两点测量方案对高保真度非破坏投影测量的要求。随即在2014年,Batalhão et al.<sup>[58]</sup>利用这种方法在液态核磁共振系统上验证了 Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理。他们驱动三氯甲烷分子样品中的<sup>13</sup>C核自旋经历正向与反向的量子过程,并使用<sup>1</sup>H核自旋作为辅助比特,测量<sup>13</sup>C核

自旋在正向与反向过程中的量子功分布的特征函数。如图2.7所示，Batalhão et al. 使用干涉法验证了 Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理。

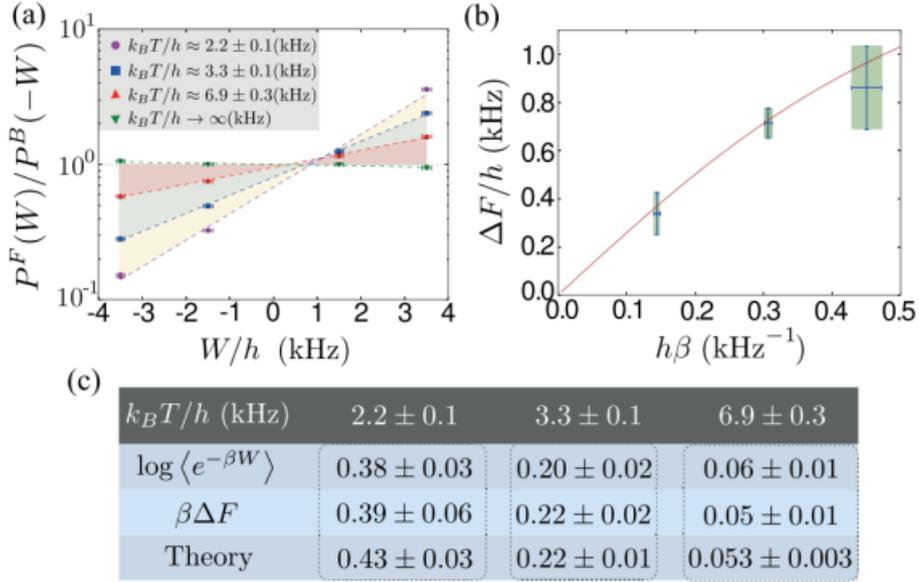


图 2.7 液态核磁共振系统中验证量子涨落定理

图注 (a): 正向与反向过程量子功分布概率的比值  $P^F(W)/P^B(-W)$ 。纵轴是对数坐标，系统的有效温度由图中的斜率得到。(b): 带误差棒的实验点代表自由能变化  $\Delta F$  的平均值与误差。横向误差棒代表逆温度  $\beta$  的误差。红线是  $\Delta F$  的理论预期。(c): 在三种不同有效温度下 Jarzynski 等式的实验验证。图片来自文献 Batalhão et al.<sup>[58]</sup>。

实现投影测量检验涨落定理的一个突破在 2015 年，An et al.<sup>[59]</sup> 在离子阱系统实现了对  $^{171}\text{Yb}^+$  离子的声子数态的投影测量。他们把离子声子数态的信息映射到离子内态上，再读出离子内态的荧光信号实现对声子数态的投影测量。在对声子数态的测量中，声子数态会回到基态，声子数态会被破坏。因此完整的投影测量还需要在读出声子数后根据读出的结果重新制备对应的声子数态。为了简化问题，他们在不同的实验脉冲序列中分别测初始热平衡态声子数态的布居度和量子过程中声子数态的跃迁概率。过程中的量子功  $W$  与过程中声子数变化  $\delta n$  的关系是  $W = \hbar\omega\delta n$ ， $\hbar\omega$  是单个声子的能量。利用在不同的实验脉冲序列中分别得到的初始热平衡态声子数布居度和声子数态的跃迁概率，他们计算了过程中声子数变化的概率分布，重构了量子功分布。这种方法是一种预采样法。与两点测量方案相比，预采样法不是一种严格的方法测量量子功，而是一种模拟的方法。预采样法把对量子功分布的测量分为了测量初态布居度以及过程中的转移概率两步，得到的量子功分布没有直观的物理图像。如图2.8所示是不同时长的量子过程中声子数变化的概率分布。 $\tau = 5 \mu\text{s}$  是一个快速的过程，这个过程中声子数变化的概率分布比较宽。 $\tau = 45 \mu\text{s}$  是一个接近绝热的过程，这

个过程中声子数变化的概率分布比较窄。计算 Jarzynski 等式左边与右边的比值  $f = \langle e^{-\beta W} \rangle / e^{-\beta \Delta F}$ ，可以发现切换速度从快速到接近绝热的过程中在实验误差范围内满足  $f = 1$ ，于是在量子系统中 Jarzynski 等式得到了验证。

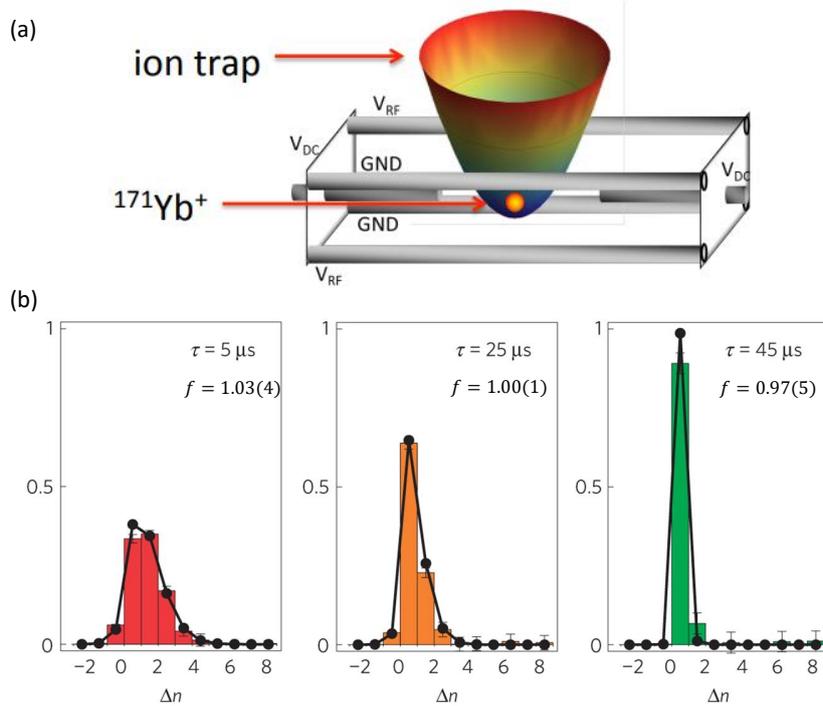


图 2.8 离子阱系统中测量量子功分布

图注 (a): 囚禁在离子阱中的  $^{171}\text{Yb}^+$  离子。(b): 不同时长的量子过程中的声子数变化的概率分布。量子过程中的功与过程中声子数变化的关系是  $W = \hbar\omega\delta n$ 。计算  $f = \langle e^{-\beta W} \rangle / e^{-\beta \Delta F}$  发现三种不同时长的过程中 Jarzynski 等式都成立。图片来自文献 An et al.<sup>[59]</sup>。

### 2.3 量子热力学实验研究挑战

上一节介绍了量子热力学理论与实验研究的进展。量子热力学在理论研究中取得了许多成果，发展了各种量子涨落定理<sup>[16,28,32-44,73-86]</sup>，提出了各种量子热力学器件<sup>[87,89-94]</sup>。但是量子热力学的实验研究方兴未艾，还有许多实验技术有待发展，许多实验问题有待解决。

量子热力学的实验研究目前最大的挑战是对量子热力学量的测量。虽然已有相关研究<sup>[58]</sup>在液态核磁共振系统上通过干涉测量法<sup>[55-56]</sup>测量量子功分布的特征函数并检验了 Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理，但是干涉测量法不是一种对量子功直接测量的方法。这种方法为了提取足够精度的量子功分布需要大量地测量量子功分布的特征函数<sup>[57]</sup>，不如两点测量方案有效。此外也有一些研究<sup>[59,62]</sup>把量子功分布拆分成了初始能量分布与过程中能级跃迁的概率，再分别

得到初始能量分布与过程中能级跃迁的概率来重构量子功分布的预采样法。这种预采样法是一种模拟的方法得到量子功分布，没有直观的物理图像。我们对基于 NV 色心  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出技术<sup>[157]</sup>，实现了对  $^{14}\text{N}$  核自旋的高保真度非破坏投影测量。在此基础上，我们可以严格实现两点测量方案从而检验量子涨落定理，为深入研究量子系统在非平衡热力学过程中的热力学量及其涨落提供了便利。

本文针对量子热力学领域内的前沿课题展开实验研究。我们基于 NV 色心系统搭建了用于量子热力学实验研究的实验装置。在此基础上，我们实现了高保真度非破坏投影测量，利用两点测量方案测量量子系统在正向与反向过程中的功分布，验证了量子 Crooks 涨落定理。我们还实现了量子绝热控制与量子绝热捷径控制，研究了过程中指数功  $e^{-\beta W}$  涨落与过程绝热性程度之间的关系，验证了最小功涨落原理<sup>[71]</sup>。在后续章节将对这些工作展开详细讨论。

## 2.4 本章小结

本章首先介绍了量子热力学中的一些基础概念与原理，接着介绍了量子热力学理论与实验研究的进展，最后介绍了深入量子热力学实验研究的挑战。本篇博士论文以解决量子热力学实验研究面临的挑战为导向在 NV 色心这一量子体系上开展了量子热力学实验研究。

## 第3章 基于金刚石 NV 色心的量子热力学实验装置

金刚石 NV 色心是氮原子替换金刚石晶格中的碳原子并与近邻的空位组成的发光点缺陷。NV 色心是当前主要的量子比特平台之一，在量子计算<sup>[158]</sup>，量子精密测量<sup>[159]</sup>以及量子基础科学研究<sup>[160-162]</sup>等领域上得到广泛的应用。本章介绍 NV 色心的基本性质以及基于 NV 色心的量子热力学实验装置。

### 3.1 金刚石 NV 色心的性质

本节介绍 NV 的基本性质，包括 NV 色心的能级结构与光学性质以及基于这些性质的 NV 色心操控与读出技术。

#### 3.1.1 金刚石与 NV 色心

金刚石晶格由共价键结合的碳原子组成。碳原子的四个  $sp^3$  杂化价电子中的每一个都参与到与相邻原子的键合，形成稳定的晶格结构。金刚石价带到导带的带隙大，约 5.5 eV，几乎不吸收红外到紫外波段的光子<sup>[163]</sup>，所以纯净的金刚石是无色透明的晶体。当金刚石中存在杂质与缺陷时，这些杂质元素与晶格缺陷会影响金刚石对光的吸收与散射，赋予金刚石不同的颜色。这些改变金刚石光学性质的点缺陷被称为色心。

金刚石最常见的杂质是氮。按照杂质的种类与含量，金刚石可以大致可以分为四类<sup>[163]</sup>：

- Ia 型：主要杂质是氮，典型含氮量是 500 ppm，最高含氮量可达 3000 ppm。氮杂质以氮原子簇的形式存在。大部分天然金刚石属于此类。
- Ib 型：典型含氮量大致在 40~100 ppm。氮杂质以氮原子的形式分散在金刚石晶格中。大部分人工合成金刚石属于此类。
- IIa 型：这类金刚石几乎不含杂质。
- IIb 型：这类金刚石主要杂质是硼。

氮原子替换金刚石晶格中的碳原子并与近邻空位结合形成金刚石 NV 色心。NV 色心在室温大气的条件下有稳定的基态自旋能级，可以用作量子比特。NV 色心还有优秀的光学性质使得量子比特易初始化，易读出。近年来在室温强磁场条件下，人们发展出了对 NV 色心核自旋的单次读出 (Single-shot readout) 技术<sup>[157,164-165]</sup>，有望实现高保真度非破坏投影测量。

用于实验研究的 NV 色心通过人工合成金刚石与培育 NV 色心两步来制备。人工合成金刚石有两种主要的方法：高温高压法<sup>[166]</sup>与化学气相沉积法<sup>[167-168]</sup>。

高温高压 (High Temperatures-High Pressures, HTHP) 法是在高温 ( $>1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 与高压 ( $>50000\text{ bar}$ ) 的条件下模拟天然金刚石的生长环境加工石墨以合成金刚石。化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 利用碳氢化合物气体与氢气的混合物在真空生长室中反应, 激发分解出活性碳原子并通过控制沉积生长条件促使活性碳原子沉积生长成金刚石。在 CVD 合成过程中, 可以通过在生长室中通入氮气引入金刚石中的氮杂质。相比于 HTHP 法, CVD 法可以有效控制杂质元素的种类与浓度。人工合成金刚石后, 还需要培育 NV 色心。电子辐照与退火处理可以产生金刚石晶格空位并与氮原子结合生成 NV 色心<sup>[169]</sup>。NV 色心也可以通过注入氮离子到金刚石中然后高温退火来生成<sup>[170]</sup>。

1965 年, 研究者观察到 Ib 型金刚石在辐照损伤和高温退火后表现出与天然的 Ia 型金刚石不同的光学性质<sup>[171]</sup>, 猜测 NV 色心的存在。1970 年代, 研究者观测到了 NV 色心的光学跃迁<sup>[172]</sup>。1980 年代, 研究者观测到了 NV 色心的光探测磁共振谱<sup>[173]</sup>。受限于对单个 NV 色心的分辨能力, 这些工作的研究对象还是系综 NV 色心。直到 1997 年, 研究者在室温下通过扫描共聚焦光学显微成像分辨出单个 NV 色心的荧光信号并实现了对单 NV 色心的光探测磁共振<sup>[174]</sup>, 开启了基于单 NV 色心的量子科学技术研究。2004 年, 研究者在室温下使用微波脉冲实现了对单 NV 色心电子自旋的相干操控<sup>[175]</sup>。单 NV 色心的分辨, 操控与读出为发展基于单 NV 色心的量子科学技术奠定了基础。

### 3.1.2 NV 色心电荷态与能级结构

金刚石 NV 色心有两种稳定的电荷态<sup>[176]</sup>: 电中性状态的  $\text{NV}^0$ , 负电荷状态的  $\text{NV}^-$ 。电中性状态的  $\text{NV}^0$  有五个未成对电子, 其中两个来自于氮原子, 三个来自于空位。氮原子的五个价电子中的三个与近邻碳原子结合成共价键, 提供两个未成对电子。与空位近邻的三个碳原子中每一个碳原子有一个未成对电子, 所以空位提供三个未成对电子。 $\text{NV}^0$  色心从周围缺陷中捕获一个电子形成带负电荷状态的  $\text{NV}^-$ 。金刚石表面的 NV 色心还会受到表面缺陷以及吸附物的影响失去一个电子形成带正电荷状态的  $\text{NV}^+$ <sup>[177-178]</sup>, 不过这种电荷态并不稳定。在两种稳定的电荷态中,  $\text{NV}^-$  有优秀的光探测磁共振性质, 可以用作固态自旋量子比特, 而  $\text{NV}^0$  色心没有光探测磁共振信号, 目前仍缺乏有效的读出手段<sup>[179]</sup>。

$\text{NV}^-$  和  $\text{NV}^0$  色心会在激光脉冲下通过光电离过程互相转化<sup>[180-181]</sup>。 $\text{NV}^-$  与  $\text{NV}^0$  色心的电子构型不同, 因此它们光学跃迁的零声子线不同。零声子线是基态与激发态 NV 色心之间的共振跃迁谱线。 $\text{NV}^-$  的光学零声子线在  $637\text{ nm}$  而  $\text{NV}^0$  色心的光学零声子线在  $575\text{ nm}$ <sup>[179]</sup>。室温下热声子参与到 NV 色心的激发与辐射过程, NV 色心的吸收谱与荧光谱都会被拓展, 并且吸收谱会向左移动, 荧光谱会向右移动, 这一现象被称为声子边带效应<sup>[182]</sup>。 $532\text{-nm}$  激光可以同时激发

这两种电荷态的 NV 色心，并且在激光照射下这两种电荷态的色心会相互转化。实验中操控与读出的是  $NV^-$  色心，而  $NV^0$  色心会在光学读出中贡献一部分本底。因此实验需要判断 NV 色心电荷态并筛选出电荷态为  $NV^-$  时的数据。

$NV^-$  和  $NV^0$  色心可以通过对 NV 色心电荷态单次读出来区分。这是因为 594-nm 激光可以在室温下激发  $NV^-$  色心，但是不能激发  $NV^0$  色心。如图3.1所示是持续照射 594-nm 激光并统计荧光光子数来区分  $NV^-$  与  $NV^0$  色心的实验结果。图中有两种光子数分布，其中左侧的光子数少的暗分布对应于  $NV^0$  色心而右侧的光子数多的亮分布对应于  $NV^-$  色心。选取合适的阈值就可以判断 NV 色心的电荷态。为了行文简洁，后文中用 NV 色心指代  $NV^-$  色心，只在一些涉及到  $NV^0$  色心地方区分  $NV^0$  色心与  $NV^-$  色心。

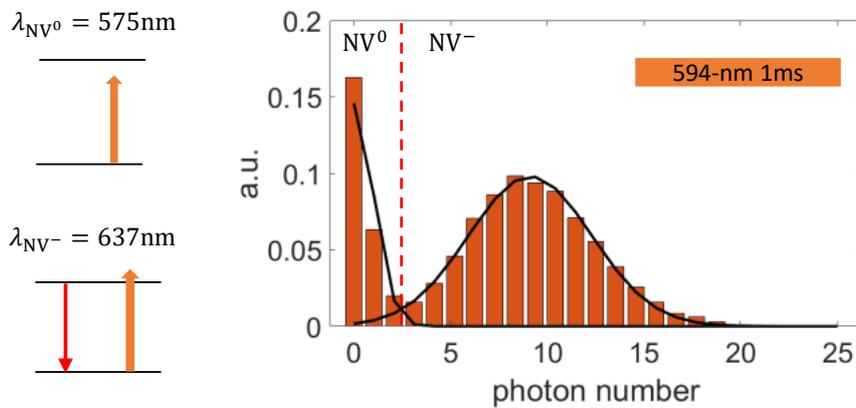


图 3.1 NV 色心电荷态的单次读出

图注 594-nm 激光不能激发  $NV^0$  色心到激发态，但是可以激发  $NV^-$  色心到激发态。收集从激发态回到基态辐射的荧光光子可以用来区分  $NV^-$  与  $NV^0$  色心。图右边展示的是 594-nm 激光持续照射 1 ms 后收集到的荧光光子数分布，其中横轴是荧光光子数，纵轴是归一化的概率。荧光光子数分布可以分为光子数较多的亮分布于光子数较少的暗分布。选择合适的阈值可以区分两种分布从而读出 NV 色心电荷态，这里选择的荧光光子数阈值为 3。

NV 色心的能级结构与 NV 色心的对称性有关。NV 色心的空位指向氮原子的方向被称为 NV 主轴。如图3.2所示，金刚石晶格中 NV 主轴有 4 中可能的取向： $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  以及  $[\bar{1}\bar{1}1]$ 。NV 色心绕 NV 主轴旋转  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  保持不变。NV 主轴与空位指向任意一个近邻碳原子的方向所在的平面组成一个反射平面，一共有三个反射平面。NV 色心相对于这些反射平面做反射操作保持不变。这些旋转操作与反射操作再加上单位操作组成了一个对称性群  $\{E, C_1, C_2, R_1, R_2, R_3\}$ ，其中  $E$  是单位操作， $C_1$  与  $C_2$  两个旋转操作， $R_1$ ,  $R_2$  与  $R_3$  是三个反射操作。这个对称性群被称为  $C_{3v}$  对称群。

NV 色心是一个有  $C_{3v}$  对称性的多电子体系。NV 色心的电子局域在空位附近的三个碳原子与一个氮原子的分子轨道上。如图3.3(a) 所示，这些轨道是  $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_n\}$ 。这些轨道经过线性变换可以得到一组有  $C_{3v}$  对称性的轨道

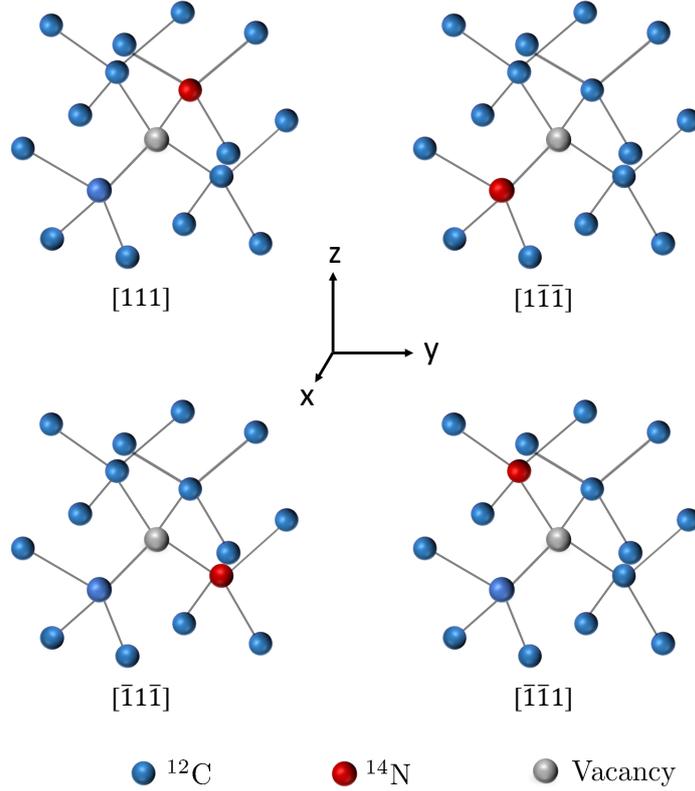


图 3.2 NV 色心的四个 NV 主轴方向

图注 蓝色的小球代表碳原子，红色的小球代表氮原子，灰色的小球代表空位。 $[111]$  代表 NV 主轴方向沿着三维笛卡尔坐标中，从原点  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$  指向点  $(1, 1, 1)$  的方向。 $[1\bar{1}\bar{1}]$  代表 NV 主轴方向沿着三维笛卡尔坐标中，从原点  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$  指向点  $(1, -1, -1)$  的方向。

$\{a_n, a_c, e_x, e_y\}$ ，即：

$$\begin{cases} a_n = \sigma_n, \\ a_c = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{\sqrt{3}}, \\ e_x = \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{\sqrt{6}}, \\ e_y = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sqrt{2}}. \end{cases} \quad (3.1)$$

这组轨道在  $C_{3v}$  群中的操作下保持不变。由于电子之间的库仑相互作用，实际的轨道<sup>[183]</sup>是  $\{a'_1, a_1, e_x, e_y\}$ ，

$$\begin{cases} a'_1 = \sqrt{1 - \alpha^2} a_n - \alpha a_c, \\ a_1 = \alpha a_n + \sqrt{1 - \alpha^2} a_c. \end{cases} \quad (3.2)$$

$\alpha$  是库仑相互作用导致的轨道混合，满足  $0 < \alpha < 1$ 。如图3.3(b)所示，轨道能量从低到高是  $a'_1$ ， $a_1$ ， $e$  轨道，其中  $e$  轨道是能量简并的  $e_x$ ， $e_y$  轨道。

NV 色心六电子的轨道占据等价于两个空穴的轨道占据。为了简便，本文使

用空穴来表征 NV 色心电子的轨道占据，并将空穴也称为电子。电子是自旋为 1/2 的费米子，满足交换反对称性。多电子体系的波函数包括两个部分：轨道波函数与自旋波函数。NV 色心两个电子的轨道波函数满足交换对称时它们的自旋波函数满足交换反对称，轨道波函数满足交换反对称时它们的自旋波函数满足交换对称。

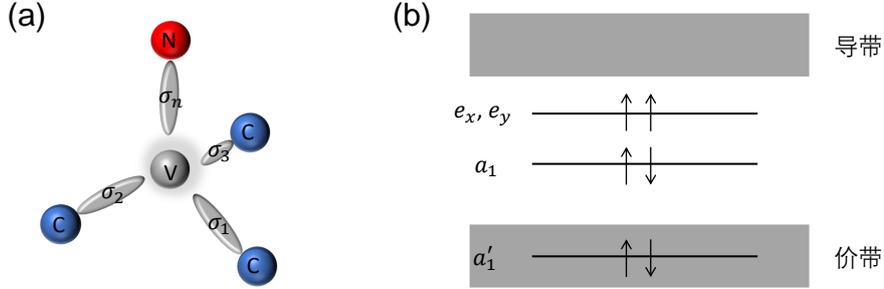


图 3.3 NV 色心分子轨道

图注 (a): NV 色心空位附近的四条分子轨道，分别是空位与近邻碳原子的  $sp^3$  杂化轨道  $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$  以及空位与氮原子的  $sp^3$  杂化轨道  $\sigma_n$ 。(b): 实际的轨道  $\{a'_1, a_1, e_x, e_y\}$  是四条  $sp^3$  杂化轨道的线性组合，其中  $a'_1$  轨道在价带中，其它三个轨道在带隙中。 $e_x$  与  $e_y$  轨道能量相同。根据泡利不相容原理，每条轨道最多只能占据两个自旋相反的电子，箭头的上下代表了电子自旋的方向。

基态 NV 色心的两个电子都占据  $e$  轨道，电子构型为  $e^2$ 。此时有四种可能的轨道波函数  $|e_x e_y - e_y e_x\rangle$ ,  $|e_x e_x + e_y e_y\rangle$ ,  $|e_x e_x - e_y e_y\rangle$  和  $|e_x e_x - e_y e_y\rangle$ 。为了简便，这里波函数没有归一化。此构型中，NV 色心的两个电子按照洪特规则分别占据不同的轨道时系统能量最低，对应的轨道波函数  $|e_x e_y - e_y e_x\rangle$  是轨道单态  $A_2$ ，满足交换反对称。因此自旋波函数是自旋三重态，满足交换对称。对应的谱项是  ${}^3A_2$ ，波函数为：

$$\begin{cases} |{}^3A_{2-}\rangle = |e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes |\downarrow\downarrow\rangle, \\ |{}^3A_{20}\rangle = |e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes |\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle, \\ |{}^3A_{2+}\rangle = |e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle. \end{cases} \quad (3.3)$$

自旋波函数三重简并的  $e^2$  构型记为  $e^2(T)$ 。

基态 NV 色心的两个电子的另外三组轨道波函数中  $|e_x e_x + e_y e_y\rangle$  是轨道单态  $A_1$ ，能量简并的  $|e_x e_x - e_y e_y\rangle$  和  $|e_x e_y + e_y e_x\rangle$  是轨道双态  $E$ ，它们都满足交换对称。因此自旋波函数是自旋单态，满足交换反对称。对应的谱项包括  ${}^1A_1$ ，波函数为：

$$|{}^1A_1\rangle = |e_x e_x + e_y e_y\rangle \otimes |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle, \quad (3.4)$$

还有  ${}^1E$ ，波函数为：

$$\begin{cases} |{}^1E_x\rangle = |e_x e_x - e_y e_y\rangle \otimes |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle, \\ |{}^1E_y\rangle = |e_x e_y + e_y e_x\rangle \otimes |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle. \end{cases} \quad (3.5)$$

自旋单态的  $e^2$  构型记为  $e^2(S)$ 。NV 色心的基态中自旋三重态的  ${}^3A_2$  有稳定的能级结构。自旋单态中的  ${}^1E$  的能级寿命较长，又被称为亚稳态。

第一激发态 NV 色心有一个电子从  $e$  轨道激发到  $a_1$  轨道上，电子构型为  $ea$ 。波函数的谱项包括  ${}^3E$  和  ${}^1E$ ，其中  ${}^3E$  是自旋三重态，构型记为  $ea(T)$ ，而  ${}^1E$  是自旋单态，构型记为  $ea(S)$ 。第二激发态 NV 色心的两个电子都从  $e$  轨道激发到  $a_1$  轨道上，此时自旋波函数只有自旋单态，构型记为  $a^2(S)$ 。NV 色心基态，第一激发态以及第二激发态的波函数，谱项，构型以及与自旋波函数有关的磁量子数的信息总结在表3.1中。

表 3.1 NV 色心能级

构型	波函数	谱项	磁量子数
$e^2(T)$	$ {}^3A_{2-}\rangle =  e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes  \downarrow\downarrow\rangle$	${}^3A_2$	$m_s = -1$
	$ {}^3A_{20}\rangle =  e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes  \downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow\rangle$	${}^3A_2$	$m_s = 0$
	$ {}^3A_{2+}\rangle =  e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes  \uparrow\uparrow\rangle$	${}^3A_2$	$m_s = +1$
$e^2(S)$	$ {}^1A_1\rangle =  e_x e_x + e_y e_y\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1A_1$	$m_s = 0$
	$ {}^1E_x\rangle =  e_x e_x - e_y e_y\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1E$	$m_s = 0$
	$ {}^1E_y\rangle =  e_x e_y + e_y e_x\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1E$	$m_s = 0$
$ea(T)$	$ A_1\rangle = ( X\rangle - i Y\rangle) \otimes  \uparrow\uparrow\rangle - ( X\rangle + i Y\rangle) \otimes  \downarrow\downarrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = \pm 1$
	$ A_2\rangle = ( X\rangle - i Y\rangle) \otimes  \uparrow\uparrow\rangle + ( X\rangle + i Y\rangle) \otimes  \downarrow\downarrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = \pm 1$
	$ E_1\rangle = ( X\rangle - i Y\rangle) \otimes  \downarrow\downarrow\rangle - ( X\rangle + i Y\rangle) \otimes  \uparrow\uparrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = \pm 1$
	$ E_2\rangle = ( X\rangle - i Y\rangle) \otimes  \downarrow\downarrow\rangle + ( X\rangle + i Y\rangle) \otimes  \uparrow\uparrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = \pm 1$
	$ E_x\rangle =  X\rangle \otimes  \downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = 0$
	$ E_y\rangle =  Y\rangle \otimes  \downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow\rangle$	${}^3E$	$m_s = 0$
$ea(S)$	$ ea(S) {}^1E_x\rangle =  a_1 e_x + e_x a_1\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1E$	$m_s = 0$
	$ ea(S) {}^1E_y\rangle =  a_1 e_y + e_y a_1\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1E$	$m_s = 0$
$a^2(S)$	$ a^2(S) {}^1A_1\rangle =  a_1 a_1\rangle \otimes  \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	${}^1A_1$	$m_s = 0$

表注 NV 色心基态，第一激发态以及第二激发态能级。在谱项为  ${}^3E$  的波函数中，为了简洁，这里把  $|a_1 e_x - e_x a_1\rangle$  简写为  $|X\rangle$ ，把  $|a_1 e_y - e_y a_1\rangle$  简写为  $|Y\rangle$ 。其中  $|A_1\rangle$ ， $|A_2\rangle$ ， $|E_1\rangle$ ， $|E_2\rangle$  四个波函数的自旋既有磁量子数  $m_s = +1$  的分量，也有  $m_s = -1$  的分量。这里的波函数没有归一化。

只考虑电子的轨道能量时，谱项相同的能级简并，而把电子的自旋能量考虑进来后，一些能级简并会被解除。电子的自旋能量来自于电子自旋-轨道相互作用与电子自旋-自旋相互作用。自旋-轨道相互作用的哈密顿量写做：

$$H_{so} = \frac{e}{2c^2 m_e^2} \sum_i (\nabla_i \phi \times \mathbf{p}_i) \mathbf{s}_i, \quad (3.6)$$

其中  $e$  和  $m_e$  是电子的电荷与质量， $\phi$  是电子感受到的作用势， $\mathbf{p}_i$  与  $\mathbf{s}_i$  是第  $i$  个电子的动量与自旋角动量算符。考虑到  $C_{3v}$  对称性，NV 色心的自旋-轨道相互作用<sup>[184]</sup>可以写做：

$$H_{so} = \sum_i \lambda_{\perp} (l_{i,x} s_{i,x} + l_{i,y} s_{i,y}) + \lambda_z l_{i,z} s_{i,z}, \quad (3.7)$$

其中  $\lambda_{\perp}$  和  $\lambda_z$  分别是相互作用平行与垂直于 NV 主轴的分量的强度,  $l_i$  与  $s_i$  分别是第  $i$  个电子的轨道与自旋角动量算符。

接下来分析自旋-轨道相互作用对 NV 电子自旋能级的影响。谱项  ${}^3A_2$  的基态能级的轨道角动量为零, 自旋-轨道相互作用对  ${}^3A_2$  能级没有影响。谱项  ${}^3E$  的第一激发态能级的轨道角动量不为零,  $H_{SO}$  平行于 NV 主轴的分量会解除  ${}^3E$  中的能级简并。  $|A_1\rangle$  和  $|A_2\rangle$  能级向上移动  $\lambda_z$ ,  $|E_1\rangle$  和  $|E_2\rangle$  能级向下移动  $\lambda_z$ ,  $|E_x\rangle$  和  $|E_y\rangle$  能级不变。实验<sup>[185-186]</sup>测得  $\lambda_z = 5.3$  GHz。  $H_{SO}$  垂直于 NV 主轴的分量把第一激发态中  $m_s = \pm 1$  的态与基态中自旋单态相互作用起来。这一项对能级的变化影响小, 但是允许了 NV 色心从第一激发态向基态中自旋单态的跃迁, 在 NV 色心的极化与读出中起到重要的作用。理论计算<sup>[184]</sup>预期  $\lambda_{\perp} = 7.3$  GHz。

电子自旋-自旋相互作用<sup>[184]</sup>为:

$$H_{ss} = -\frac{\mu_0 g_e^2 \mu_B^2}{4\pi} \left[ \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^5} - \frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{|\mathbf{r}|^3} \right], \quad (3.8)$$

其中  $\mu_0$  是真空磁导率,  $g_e = 2.0023$  是电子朗德因子,  $\mu_B$  是玻尔磁子,  $\mathbf{s}_1$  和  $\mathbf{s}_2$  是自旋  $s = 1/2$  的自旋角动量算符,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  是两个电子的相对位矢。在谱项为  ${}^3A_2$  的波函数张成的子空间中,  $H_{ss}$  在轨道波函数  $|e_x e_y - e_y e_x\rangle$  上投影后忽略掉常数项得到基态自旋哈密顿量<sup>①</sup>:

$$H_{ZFS} = D_{gs} S_{z,3}^2. \quad (3.9)$$

其中  $S_{z,3}$  是自旋  $S = 1$  的自旋角动量算符  $\mathbf{S}$  沿 NV 主轴方向的分量。自旋角动量算符  $\mathbf{S} = (S_{x,3}, S_{y,3}, S_{z,3})$  的三个分量可以用  $3 \times 3$  的矩阵表示为:

$$S_{x,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{y,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{z,3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

$H_{ZFS}$  被称作 NV 电子自旋的基态零场劈裂哈密顿量, 把  ${}^3A_2$  能级的三重简并沿 NV 主轴方向劈裂开, 劈裂的大小<sup>[187]</sup>为:

$$D_{gs} = \frac{3\mu_0 g_e^2 \mu_B^2}{8\pi} \left\langle e_x e_y - e_y e_x \left| \frac{1 - 3z_{12}^2/|\mathbf{r}|^2}{|\mathbf{r}|^3} \right| e_x e_y - e_y e_x \right\rangle. \quad (3.11)$$

室温下  $D_{gs} = 2.87$  GHz, 而且在室温附近,  $D_{gs}$  的大小随温度线性变化<sup>[188]</sup>。NV 色心也可以被用来在纳米尺度上探测温度<sup>[189-191]</sup>。

<sup>①</sup>在本章中, 为了方便对 NV 色心哈密顿量的介绍, 普朗克常数被设为 1, 即:  $2\pi\hbar = 1$ 。

$H_{ss}$  在谱项为  ${}^3E$  的波函数张成的子空间中的投影是：

$$\begin{aligned}
 H_{ss}^{es} = & \frac{1}{3}D_{es}(|A_1\rangle\langle A_1| + |A_2\rangle\langle A_2| + |E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \\
 & - \frac{2}{3}D_{es}(|E_x\rangle\langle E_x| + |E_y\rangle\langle E_y|) \\
 & + \Delta_1(-|A_1\rangle\langle A_1| + |A_2\rangle\langle A_2|) \\
 & + \Delta_2(|E_1\rangle\langle E_y| + |E_y\rangle\langle E_1| - i|E_2\rangle\langle E_x| + i|E_x\rangle\langle E_2|).
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

可以看到， $H_{ss}^{es}$  中与  $D_{es}$  有关的项把  $m_s = \pm 1$  的  $|A_1\rangle$ ， $|A_2\rangle$ ， $|E_1\rangle$  和  $|E_2\rangle$  能级向上移动  $\frac{1}{3}D_{es}$ ， $m_s = 0$  的  $|E_x\rangle$  和  $|E_y\rangle$  能级向下移动  $\frac{2}{3}D_{es}$ 。 $H_{ss}^{es}$  中与  $\Delta_1$  有关的项把  $|A_1\rangle$  能级向下移动  $\Delta_1$ ， $|A_2\rangle$  能级向上移动  $\Delta_1$ 。 $H_{ss}^{es}$  中与  $\Delta_2$  有关的项把  $|E_1\rangle$  能级与  $|E_y\rangle$  能级以及  $|E_2\rangle$  能级与  $|E_x\rangle$  能级混合起来。如图3.4所示是综合考虑电子轨道能量与电子自旋能量后的 NV 色心电子能级结构。

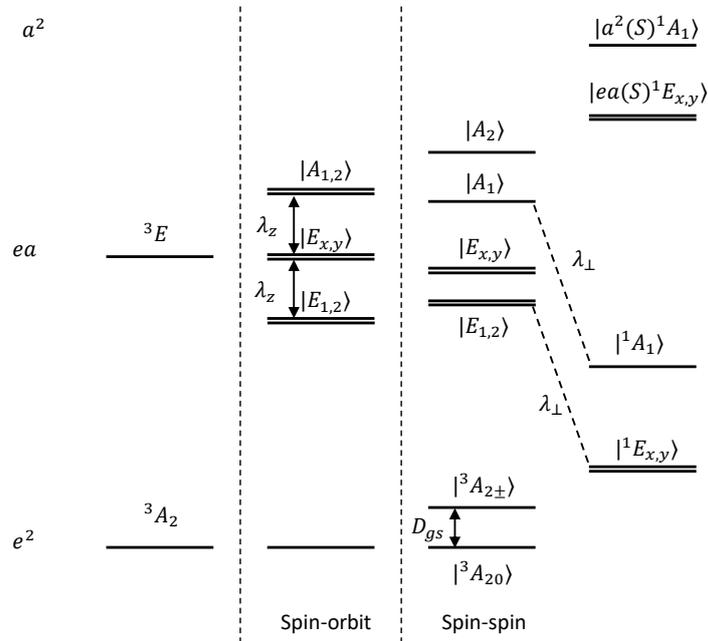


图 3.4 NV 色心电子能级

**图注** 从左到右依次是电子自旋-轨道相互作用与电子自旋-自旋之间相互作用对能级简并的解除。 $\lambda_z$  代表电子自旋-轨道相互作用平行于 NV 主轴的分量带来的能级劈裂。 $\lambda_z$  代表电子自旋-轨道相互作用垂直于 NV 主轴的分量把第一激发态中  $m_s = \pm 1$  的态与基态中的自旋单态相互作用起来。 $D_{gs}$  代表基态电子自旋-自旋相互作用带来的能级劈裂。

在低温  $T \lesssim 20$  K 下，第一激发态 NV 色心有可分辨的轨道能级<sup>[185,192]</sup>。但是在室温下热声子诱导 NV 色心第一激发态轨道能级之间那些不改变自旋磁量子数的跃迁<sup>[185,193]</sup>。这个过程混合了有相同磁量子数的不同轨道能级的电子状态。因此电子的轨道波函数可以用一个热平均的轨道单态来描述。轨道平均效应抑制了  $H_{ss}^{es}$  中与  $\Delta_1$  以及  $\Delta_2$  有关的项。第一激发态 NV 色心可以被看作是一个

自旋  $S = 1$  的系统，它的自旋哈密顿量有着与基态自旋哈密顿量同样的形式：

$$H_{ZFS}^{es} = D_{es} S_{z,3}^2, \quad (3.13)$$

其中  $D_{es}$  是激发态零场劈裂，室温下实验<sup>[194]</sup>测得  $D_{gs} = 1.42$  GHz。

NV 电子自旋与金刚石中核自旋的相互作用可以丰富 NV 色心的能级结构。金刚石中主要有两类核自旋：金刚石晶格中的碳核自旋，NV 色心的氮核自旋。金刚石中的碳元素有两种同位素，其中一种是核自旋  $I = 0$  的  $^{12}\text{C}$ ，自然丰度是 98.90%。另外一种核自旋  $I = 1/2$  的  $^{13}\text{C}$ ，自然丰度是 1.10%。 $^{13}\text{C}$  核自旋在金刚石晶格中随机分布，它们与 NV 电子自旋相互作用的强弱与它们与 NV 色心空位的距离有关。与 NV 电子自旋强相互作用的  $^{13}\text{C}$  核自旋可以被相干操控用作量子比特<sup>[195-197]</sup>。大多数弱相互作用的  $^{13}\text{C}$  核自旋会给 NV 色心带来噪声，导致 NV 电子自旋的退相干<sup>[198-199]</sup>。培育低浓度  $^{13}\text{C}$  核自旋的超纯度金刚石可以有效提升 NV 色心电子自旋的相干时间<sup>[200]</sup>。NV 色心的氮元素也有两种同位素，其一是核自旋  $I = 1/2$  的  $^{15}\text{N}$ ，自然丰度是 0.37%。另外一种核自旋  $I = 1$  的  $^{14}\text{N}$ ，自然丰度是 99.63%。氮核自旋离 NV 色心空位近，与 NV 电子自旋的相互作用强，可以用作量子比特。

$^{14}\text{N}$  核自旋的核自旋  $I = 1$ ，有非零的电四级距  $Q$ 。电四级距与梯度电场的相互作用<sup>[201]</sup>导致了  $^{14}\text{N}$  核自旋的零场劈裂哈密顿量：

$$H_I = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right\rangle I_z^2 = P I_z^2, \quad (3.14)$$

其中  $e$  是电子电荷， $\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right\rangle$  是  $^{14}\text{N}$  核自旋感受到的沿 NV 主轴方向的电场的梯度， $I_z$  是  $^{14}\text{N}$  核自旋角动量算符  $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$  沿 NV 主轴方向的分量。 $\mathbf{I}$  的三个分量可以写作：

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

实验<sup>[202]</sup>测得  $P = -4.945(5)$  MHz。

NV 电子自旋  $S$  与  $^{14}\text{N}$  核自旋  $I$  之间的超精细相互作用<sup>[187]</sup>可以写做：

$$H_{\text{Hyp}} = \mu_0 g_e g_n \mu_B \mu_n \delta^3(\mathbf{R}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \frac{\mu_0 g_e g_n \mu_B \mu_n}{4\pi} \left[ \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{R})}{|\mathbf{R}|^5} - \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{|\mathbf{R}|^3} \right], \quad (3.16)$$

其中  $g_n = 0.4036$  是  $^{14}\text{N}$  核自旋的朗德因子， $\mu_n$  是核磁子， $\mathbf{R}$  是  $^{14}\text{N}$  核自旋与 NV 色心电子自旋  $S$  的相对位矢， $\delta^3(\mathbf{R})$  是三维空间的狄拉克函数，满足  $\delta^3(\mathbf{R} \neq 0) = 0$  以及  $\int \delta^3(\mathbf{R}) dV = 1$ 。 $H_{\text{Hyp}}$  的第一项来自于 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋之

间的费米接触势,  $H_{\text{Hyp}}$  的第二项来自于 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋之间的磁偶极相互作用。 $H_{\text{Hyp}}$  在谱项为  $^3A$  的波函数张成的子空间中的投影得到:

$$H_{SI} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} = A_{\parallel} S_{z,3} I_z + A_{\perp} (S_{x,3} I_x + S_{y,3} I_y), \quad (3.17)$$

其中  $\mathbf{A}$  是相互作用张量,  $A_{\parallel}$  以及  $A_{\perp}$  分别是  $\mathbf{A}$  平行于 NV 主轴与垂直于 NV 主轴的分量。实验<sup>[202-203]</sup>测得  $A_{\parallel} = -2.162(2)$  MHz 以及  $A_{\perp} = -2.630(2)$  MHz

NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋在磁场中会发生赛曼劈裂, 对应的哈密顿量是:

$$H_B = -\gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} - \gamma_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.18)$$

其中  $\gamma_e = g_e \mu_B / \hbar = -2.8029$  MHz/G 是电子旋磁比,  $\gamma_n = g_n \mu_n / \hbar = 0.3077$  kHz/G 是  $^{14}\text{N}$  核自旋的旋磁比,  $\mathbf{B}$  是磁感应强度矢量。考虑一个沿 NV 主轴的磁场, 磁感应强度大小为  $B$ , 基态 NV 色心电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋组成的九能级系统的哈密顿量是:

$$\begin{aligned} H_{gs} &= H_{ZFS} + H_I + H_{SI} + H_B \\ &= D_{gs} S_{z,3}^2 + P I_z^2 + A_{\parallel} S_{z,3} I_z + A_{\perp} (S_{x,3} I_x + S_{y,3} I_y) - \gamma_e B S_{z,3} - \gamma_n B I_z. \end{aligned} \quad (3.19)$$

超精细相互作用垂直于 NV 主轴的分量  $A_{\perp}$  相比于基态零场劈裂  $D_{gs}$  非常弱, 在久期近似条件下  $A_{\perp}$  对系统能级结构的影响可以被忽略。但是  $A_{\perp}$  会让 NV 电子自旋  $\mathbf{S}$  与  $^{14}\text{N}$  核自旋  $\mathbf{I}$  的本征态稍微混合, 从而在 NV 电子自旋不同磁量子数的子空间中对  $^{14}\text{N}$  核自旋的操控会有不同程度的增强<sup>[204-205]</sup>。实验中会校准对  $^{14}\text{N}$  核自旋的操控强度。因此系统哈密顿量可以写为:

$$H = D S_{z,3}^2 + \omega_e S_{z,3} + P I_z^2 + \omega_n I_z + A S_{z,3} I_z. \quad (3.20)$$

为了形式上的简洁, 这里令  $D = D_{gs}$ ,  $A = A_{\parallel}$ ,  $\omega_e = -\gamma_e B$  以及  $\omega_n = -\gamma_n B$ 。

### 3.1.3 NV 色心的光学性质

NV 电子自旋可以被激光极化与光学读出。NV 电子自旋的极化与读出和 NV 色心的激发与退激发过程有关。实验中使用 532-nm 激光把 NV 色心从基态自旋三重态  $^3A_2$  激发到第一激发态自旋三重态  $^3E$ 。NV 色心有如图3.5所示的两种方式退激发, 从第一激发态  $^3E$  回到基态  $^3A_2$ 。其中之一是从  $^3E$  直接到  $^3A_2$  的辐射跃迁过程, 辐射出波长范围在 637 nm 到 750 nm 荧光光子。除此之外还有从  $^3E$  经过基态自旋单态  $|^1A_1\rangle$  和  $|^1E_{x,y}\rangle$  回到  $^3A_2$  的过程, 这一过程被称为系际交叉跃迁 (intersystem crossing, ISC) 过程。

首先介绍 ISC 过程中 NV 电子自旋从激发态到基态自旋单态  $|^1A_1\rangle$  的过程。在前文中介绍过电子自旋-轨道相互作用允许了 ISC 过程的发生。原则上电子自

旋-轨道相互作用只允许  ${}^3E$  中  $m_s = \pm 1$  的  $|A_1\rangle$  到  $|{}^1A_1\rangle$  以及  ${}^3E$  中  $m_s = \pm 1$  的  $|E_{1,2}\rangle$  到  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  的跃迁。并且后者的概率可以忽略，这是因为  $|E_{1,2}\rangle$  与  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  之间的能隙要大于 2.0 eV，超过了声子边带的范围<sup>[206-207]</sup>，而跃迁过程需要声子辅助。在电-声相互作用的帮助下， $|E_{1,2}\rangle$  可以跃迁到  $|A_1\rangle$ ，然后再通过电子自旋-轨道相互作用跃迁到  $|{}^1A_1\rangle$ 。因此  $|E_{1,2}\rangle$  到  $|{}^1A_1\rangle$  的跃迁速率  $\Gamma_{E_{1,2}}$  要比  $|A_1\rangle$  到  $|{}^1A_1\rangle$  的跃迁速率  $\Gamma_{A_1}$  要小。低温下，实验<sup>[206]</sup>测得速率比大概是  $\Gamma_{E_{1,2}}/\Gamma_{A_1} \approx 1/2$ 。 $m_s = 0$  的  $|E_{x,y}\rangle$  跃迁到  $|{}^1A_1\rangle$  的速率相比于  $|E_{1,2}\rangle$  跃迁到  $|{}^1A_1\rangle$  的跃迁速率还要小的多<sup>[208]</sup>。可以看到，这一部分 ISC 过程表现出非常强的自旋依赖性。 $m_s = 0$  的态参与 ISC 过程的概率要比  $m_s = \pm 1$  的态小的多。

现在介绍 ISC 过程中 NV 电子自旋从基态自旋单态  $|{}^1A_1\rangle$  到基态自旋三重态的过程。 $|{}^1A_1\rangle$  的寿命非常短，在低温 78 K 下，实验<sup>[209]</sup>测得寿命约 100 ps。 $|{}^1A_1\rangle$  可以通过非辐射跃迁到  $|{}^1E_{x,y}\rangle$ ，也可以通过辐射跃迁辐射波长在 1042 nm 附近的红外光子到  $|{}^1E_{x,y}\rangle$ 。 $|{}^1E_{x,y}\rangle$  原则上不会跃迁回到基态自旋三重态。但是在实验<sup>[210]</sup>中， $|{}^1E_{x,y}\rangle$  在低温 30 K 下测得寿命大概是 375 ns，在室温 300 K 下测得寿命大概是 178 ns。这是因为  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  可以通过电-声相互作用跃迁到  $|{}^1A_1\rangle$  再回到  ${}^3A_2$  中  $m_s = 0$  的  $|{}^3A_{20}\rangle$ ，也可以通过电子-电子相互作用跃迁到  $|ea(S){}^1E_{x,y}\rangle$  再回到  ${}^3A_2$  中  $m_s = \pm 1$  的  $|{}^3A_{2\pm}\rangle$ <sup>[211]</sup>。 $|{}^1E_{x,y}\rangle$  回到  $|{}^3A_{20}\rangle$  与  $|{}^3A_{2\pm}\rangle$  的跃迁速率相当<sup>[208]</sup>。因此在 532-nm 激光照射下，NV 色心  $m_s = \pm 1$  的态被激发后可以经历 ISC 过程回到  $m_s = 0$  的态上，而  $m_s = 0$  的态被激发后倾向于经历辐射跃迁过程回到  $m_s = 0$  的态上。重复这个过程，NV 电子自旋在  $m_s = \pm 1$  上的布居度会被逐渐输运到  $m_s = 0$  上。

实验中照射 3  $\mu\text{s}$  的 532-nm 激光并等待 2  $\mu\text{s}$  实现 NV 电子自旋的极化。等待 2  $\mu\text{s}$  的时间是为了让激光结束后留在亚稳态  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  上的布居度弛豫到基态自旋三重态。亚稳态  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  上的布居度并不总是弛豫到  $m_s = 0$  的  $|{}^3A_{20}\rangle$  上，所以 NV 电子自旋不会被完全极化。实验中使用单段 3  $\mu\text{s}$  的 532-nm 激光脉冲极化 NV 色心，NV 电子自旋的极化度可以达到 0.92。研究发现数段短的 532-nm 激光脉冲激发 NV 色心可以有效减少留在亚稳态  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  的布居度<sup>[212-213]</sup>，从而提升 NV 电子自旋的极化度。

实验中通过 532-nm 激光照射 NV 色心然后收集辐射出的荧光光子可以读出 NV 电子自旋的状态。NV 色心在 532-nm 激光照射下激发到第一激发态中的自旋三重态  ${}^3E$ ，这一过程自旋守恒。 ${}^3E$  中  $m_s = 0$  的态的辐射寿命很短，室温下实验测得约 13 ns<sup>[210]</sup>。如果初态 NV 电子自旋  $m_s = 0$ ，激发后的 NV 色心会通过辐射跃迁的过程回到基态  ${}^3A_2$ ，这一过程自旋守恒。NV 电子自旋  $m_s = 0$  的 NV 色心在光学读出中会重复经历多次辐射跃迁过程。如果初态 NV 电子自旋  $m_s = \pm 1$ ，与 NV 电子自旋  $m_s = 0$  的态不同，激发后的 NV 色心有一定的概率通过自旋不

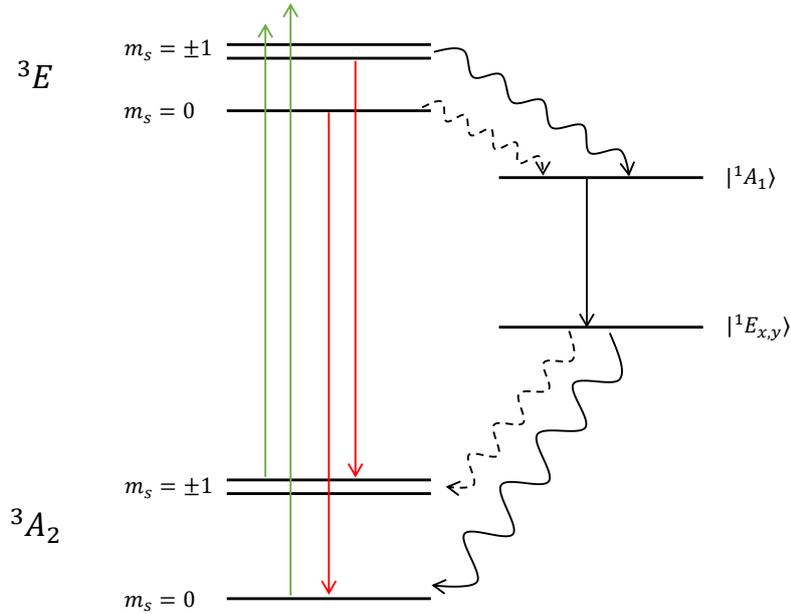


图 3.5 室温下 NV 色心的辐射跃迁与 ISC 过程

图注 绿色箭头代表室温下 532-nm 激光把 NV 色心从基态  ${}^3A_2$  激发到第一激发态  ${}^3E$ 。红色箭头代表第一激发态  ${}^3E$  通过辐射跃迁过程回到基态  ${}^3A_2$ 。黑色波浪线代表第一激发态  ${}^3E$  通过 ISC 过程回到基态  ${}^3A_2$ 。黑色实线代表 ISC 过程中  $|{}^1A_1\rangle$  到  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  的过程，这一过程中可以辐射波长在 1042 nm 附近的红外光子。

守恒的 ISC 过程回到基态  ${}^3A_2$ 。ISC 过程中只有在  $|{}^1A_1\rangle$  到  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  的跃迁过程中可以辐射波长在 1042 nm 附近的红外光子。这个红外光子信号在实验中可以通过光子收集光路中的滤波片滤除。并且 ISC 过程中，亚稳态  $|{}^1E_{x,y}\rangle$  的寿命较长。NV 电子自旋  $m_s = \pm 1$  的 NV 色心在光学读出中会经历辐射跃迁过程的次数较少。因此 NV 电子自旋  $m_s = \pm 1$  的 NV 色心的荧光计数率会比  $m_s = 0$  的 NV 色心要低。根据 NV 电子自旋  $m_s = \pm 1$  与  $m_s = 0$  的 NV 色心荧光计数率的不同，通过施加合适时长的激光脉冲，并统计随后一段时间内的荧光光子计数，就可以区分 NV 电子自旋  $m_s = 0$  与  $m_s = \pm 1$  的态。

如图 3.6(a) 所示的五能级模型<sup>[210,214]</sup>可以用于简单的模拟 NV 色心在光学读出中布居度的转移。五能级模型中  $|P_1\rangle$  和  $|P_2\rangle$  是 NV 色心基态中  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  的态， $|P_3\rangle$  和  $|P_4\rangle$  是 NV 色心第一激发态中  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  的态， $|P_5\rangle$  是 NV 色心的亚稳态。不同能级之间的相干性在光学读出过程会被很快地耗

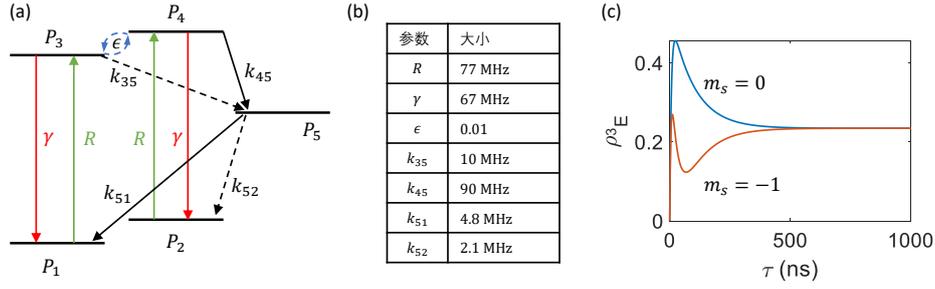


图 3.6 NV 色心的光学读出

图注 (a): 一个简化的用于描述光学读出过程的五能级模型。(b): 五能级模型中参数的大小。(c): 求解五能级模型的速率方程得到 NV 色心辐射出的荧光光子数与 532-nm 激光照射时长的关系。蓝线对应于初态 NV 电子自旋  $m_s = 0$ , 红线对应于初态 NV 电子自旋  $m_s = -1$ 。

散, 所以只需要考虑各个能级布居度的变化。五能级布居度变化的速率方程是:

$$\begin{cases} \dot{P}_1 = -RP_1 + \gamma \frac{1}{1+\epsilon} P_3 + \gamma \frac{\epsilon}{1+\epsilon} P_4 + k_{51} P_5, \\ \dot{P}_2 = -RP_2 + \gamma \frac{1}{1+\epsilon} P_4 + \gamma \frac{\epsilon}{1+\epsilon} P_3 + k_{52} P_5, \\ \dot{P}_3 = \frac{1}{1+\epsilon} RP_1 + \frac{\epsilon}{1+\epsilon} RP_2 - \gamma P_3 - k_{35} P_3, \\ \dot{P}_4 = \frac{1}{1+\epsilon} RP_2 + \frac{\epsilon}{1+\epsilon} RP_1 - \gamma P_4 - k_{45} P_4, \\ \dot{P}_5 = k_{35} P_3 + k_{45} P_4 - (k_{51} + k_{52}) P_5. \end{cases} \quad (3.21)$$

其中  $R$  是基态  $^3A_2$  到第一激发态  $^3E$  的激发速率, 与 532 nm 激光的功率有关, 饱和激光功率下,  $R = 77$  MHz。  $\gamma$  是第一激发态  $^3E$  辐射跃迁回基态  $^3A_2$  的速率。  $\epsilon$  是一个与 NV 电子自旋的翻转有关的小因子。  $k_{ij}$  是  $|P_i\rangle$  到  $|P_j\rangle$  的跃迁速率。这些参数的大小列于图3.6(b)中, 其中参数  $\gamma$  与  $k_{ij}$  的大小来源于文献 Gupta et al.<sup>[214]</sup>, 参数  $\epsilon$  的大小来源于文献 Robledo et al.<sup>[210]</sup>

不同初态 NV 电子自旋的 NV 色心在 532-nm 激光照射下的激发态布居度不一样, 从而辐射的荧光光子数不同。如图3.6(c)所示是求解五能级速率方程得到的在不同激光照射时长下的激发态布居度  $\rho^3_E(t) = P_3(t) + P_4(t)$  的结果。可以看到, 在激光照射下, 初态 NV 电子自旋  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  的 NV 色心的激发态布居度之差迅速增大, 然后逐渐减小。荧光计数率正比于  $\rho^3_E$ , 选取合适的激光照射时长可以优化不同初态的荧光计数率的对比度。在荧光计数率对比度最大时开启读出窗口可以有效的收集荧光光子数区分 NV 电子自旋  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  的态。使用同样的方式也可以区分 NV 电子自旋  $m_s = 0$  与  $m_s = +1$  的态。

### 3.1.4 对 NV 色心的量子控制

NV 色心稳定的基态自旋能级为实现量子控制提供了坚实的基础。如图3.7所示是在 7500 G 左右的沿轴磁场下，基态 NV 色心的 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋组成的九能级系统。 $^{14}\text{N}$  核自旋状态相同下的 NV 电子自旋能级之间的跃迁可以通过施加微波脉冲（图中蓝色箭头）来实现，NV 电子自旋状态相同下的  $^{14}\text{N}$  核自旋能级之间的跃迁通过施加射频脉冲（图中紫色箭头）来实现。

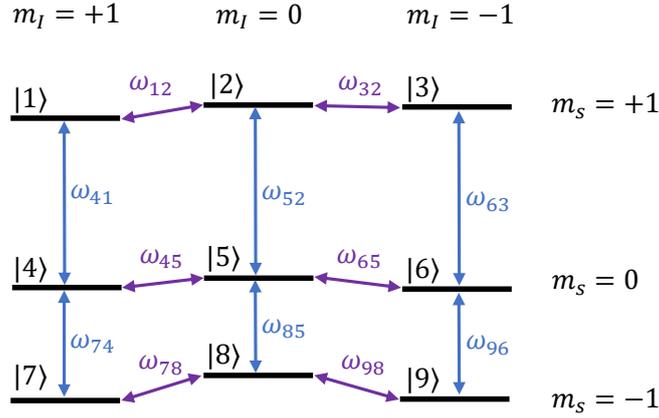


图 3.7 NV 色心基态自旋能级结构

图注 在 7500 G 左右沿轴磁场下 NV 色心的基态自旋能级结构。为了方便描述，图中的九个能级被编码为  $|i\rangle$ ，其中  $i \in \{1, 2, \dots, 9\}$ 。蓝色箭头代表 NV 电子自旋能级间符合磁偶极选择定则的跃迁，而紫色箭头则表示  $^{14}\text{N}$  核自旋能级间符合磁偶极选择定则的跃迁。 $\omega_{ij}$  表示能级  $|i\rangle$  与能级  $|j\rangle$  之间的共振跃迁频率。

NV 电子自旋状态相同的两个  $^{14}\text{N}$  核自旋能级，比如能级  $|5\rangle$  和  $|6\rangle$  可以约定为一个量子比特的  $|\uparrow\rangle$  和  $|\downarrow\rangle$  态。这个量子比特的自旋算符约定为：

$$\begin{cases} S_{x,n} = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\uparrow|) = \frac{1}{2}(|5\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 5|), \\ S_{y,n} = \frac{1}{2}(-i|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + i|\downarrow\rangle\langle\uparrow|) = \frac{1}{2}(-i|5\rangle\langle 6| + i|6\rangle\langle 5|), \\ S_{z,n} = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) = \frac{1}{2}(|5\rangle\langle 5| - |6\rangle\langle 6|). \end{cases} \quad (3.22)$$

作用在这个量子比特上的静态哈密顿量和射频脉冲与 NV 色心磁偶极相互作用的哈密顿量分别表示为：

$$\begin{aligned} H_{0,n} &= \omega_{65} S_{z,n}, \\ H_{c,n}(t) &= 2\Omega_{rf} \cos(\omega_{rf}t + \phi_{rf}) S_{x,n}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

其中  $\Omega_{rf}$ ， $\omega_{rf}$  和  $\phi_{rf}$  分别是射频脉冲的操控强度，频率和初始相位。选取旋转变换算符是  $U_{rot}(t) = e^{iH_{0,n}t} = e^{i\omega_{65}S_{z,n}t}$  的旋转坐标系，静态哈密顿量以及磁偶极

相互作用哈密顿量在旋转坐标系变换为：

$$\begin{aligned}\tilde{H}_n(t) &= U_{rot}(t)(H_{0,n} + H_{c,n})U_{rot}^\dagger(t) - iU_{rot}(t)\dot{U}_{rot}^\dagger(t) \\ &= \Omega_{rf} \cos[(\omega_{rf} - \omega_{65})t + \phi_{rf}]S_{x,n} + \Omega_{rf} \sin[(\omega_{rf} - \omega_{65})t + \phi_{rf}]S_{y,n} \\ &\quad + \Omega_{rf} \cos[(\omega_{rf} + \omega_{65})t + \phi_{rf}]S_{x,n} - \Omega_{rf} \sin[(\omega_{rf} + \omega_{65})t + \phi_{rf}]S_{y,n}.\end{aligned}\quad (3.24)$$

射频脉冲的频率设为  $\omega_{rf} = \omega_{65}$ ，操控强度  $\Omega_{rf} \ll \omega_{65}$  时，可以对  $\tilde{H}_n(t)$  做旋波近似舍弃其后两项，因为这两项是高频振荡项，振荡周期远小于脉冲时长。忽略高频振荡后的有效哈密顿量为：

$$\tilde{H}_{eff,n} = \Omega_{rf} [\cos(\phi_{rf})S_{x,n} + \sin(\phi_{rf})S_{y,n}]. \quad (3.25)$$

量子比特在哈密顿量  $\tilde{H}_{eff,n}$  下演化时长  $\tau$ ，其演化算符是  $\mathcal{U} = e^{-\frac{i}{\hbar}\tilde{H}_{eff,n}\tau} = e^{-i2\pi\Omega_{rf}\tau[\cos(\phi_{rf})S_{x,n} + \sin(\phi_{rf})S_{y,n}]}$ ，可以实现如图3.8所示的绕布洛赫球 x-y 平面上与 x 轴夹角为  $\phi = \phi_{rf}$  的轴，转角为  $\theta = 2\pi\Omega_{rf}\tau$  的单比特转动  $R_\phi(\theta)$ 。

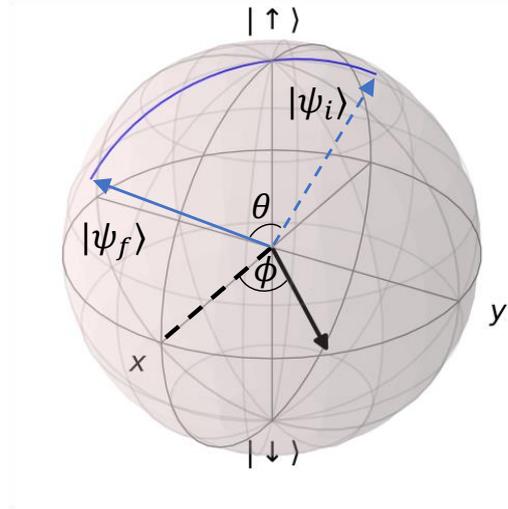


图 3.8 态矢在布洛赫球上的转动

图注 初态态矢  $|\psi_i\rangle$  (蓝色虚箭头) 经过旋转操作  $R_\phi(\theta)$  到达末态态矢  $|\psi_f\rangle$  (蓝色实箭头)。蓝色实线表示旋转操作  $R_\phi(\theta)$  下，态矢在布洛赫球上的演化路径。黑色箭头表示旋转操作  $R_\phi(\theta)$  的转轴。

同时加两路射频脉冲可以实现对 NV 电子自旋状态相同的三个  $^{14}\text{N}$  核自旋能级的同时操控。比如说  $m_s = 0$  子空间中的三个  $^{14}\text{N}$  核自旋能级  $|4\rangle$ ,  $|5\rangle$ ,  $|6\rangle$  组成一个三能级系统，系统哈密顿量为：

$$H_I = PI_z^2 + \omega_n I_z. \quad (3.26)$$

两路射频脉冲与 NV 色心磁偶极相互作用的哈密顿量为：

$$\begin{aligned}H_{rf}(t) &= H_{rf,1}(t) + H_{rf,2}(t) \\ &= \sqrt{2}\Omega_{rf,1} \cos(\omega_{rf,1}t + \phi_{rf,1})I_x + \sqrt{2}\Omega_{rf,2} \cos(\omega_{rf,2}t + \phi_{rf,2})I_x,\end{aligned}\quad (3.27)$$

其中  $H_{rf,1}(t)$  与  $H_{rf,2}(t)$  是两路不同操控强度，频率与相位的射频脉冲实现的操控哈密顿量， $\Omega_{rf,1}$ ,  $\omega_{rf,1}$ ,  $\phi_{rf,1}$  以及  $\Omega_{rf,2}$ ,  $\omega_{rf,2}$ ,  $\phi_{rf,2}$  分别是它们的操控强度，频率与相位。两路射频脉冲的频率设为  $\omega_{rf,1}(t) = -P + \omega_n - \int_0^t \delta(\tau) d\tau/t$  以及  $\omega_{rf,2}(t) = -P - \omega_n + \int_0^t \delta(\tau) d\tau/t$ ，操控强度相同为  $\Omega_{rf}(t)$ ，相位相同为  $\phi_{rf}(t)$ 。选取旋转变换算符是  $U_{rot}(t) = e^{i \int_0^t dt [PI_z^2 + \omega_n I_z - \delta(t) I_z]}$  的旋转坐标系，并使用旋波近似，近似后三能级系统的有效哈密顿量为：

$$\tilde{H}_{eff,n}(t) = \delta(t) I_z + \frac{\sqrt{2}}{2} \Omega_{rf}(t) [\cos \phi_{rf}(t) I_x + \sin \phi_{rf}(t) I_y]. \quad (3.28)$$

$\tilde{H}_{eff,n}(t)$  是一个含时的三能级系统哈密顿量。选取合适的参数  $\delta(t)$ ,  $\Omega_{rf}(t)$  和  $\phi_{rf}(t)$  可以驱动三能级系统在任意含时哈密顿量下演化，演化算符为  $\mathcal{U}(\tau) = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \tilde{H}_{eff,n}(t) dt}$ 。

$^{14}\text{N}$  核自旋映射到 NV 电子自旋后再读出 NV 电子自旋可以实现对  $^{14}\text{N}$  核自旋的读出。比如说映射操作  $M$  的效果是：当  $^{14}\text{N}$  自旋  $m_I = -1$  时，对 NV 电子自旋比特实施绕布洛赫球面 X 轴转动，转角为  $\pi$ ， $M$  写为：

$$M = I_e \otimes (|1\rangle_{nn}\langle 1| + |0\rangle_{nn}\langle 0|) - i\sigma_{x,e} \otimes |-1\rangle_{nn}\langle -1|, \quad (3.29)$$

其中  $I_e$  与  $\sigma_{x,e}$  分别代表作用在电子自旋比特上的单位矩阵与泡利矩阵， $|1\rangle_n$ ,  $|0\rangle_n$ ,  $|-1\rangle_n$  分别代表  $m_I = +1$ ,  $m_I = 0$ ,  $m_I = -1$  的  $^{14}\text{N}$  核自旋能级。施加合适的选择性微波脉冲可以实现映射操作  $M$ 。

不失一般性，可以选择  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  的 NV 电子自旋能级为量子比特的  $|\uparrow\rangle$  和  $|\downarrow\rangle$  态来介绍映射操作  $M$  的实现。在由能级  $\{|4\rangle, |5\rangle, |6\rangle, |7\rangle, |8\rangle, |9\rangle\}$  张成的希尔伯特空间中，作用在 NV 电子自旋比特上的静态哈密顿量和微波脉冲与 NV 色心磁偶极相互作用的哈密顿量分别表示为：

$$\begin{aligned} H_{0,e} &= (-D + \omega_e) S_{z,e} + A S_{z,e} I_z, \\ H_{c,e} &= 2\Omega_{MW} \cos(\omega_{MW} t + \phi_{MW}) S_{x,e}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

其中  $\Omega_{MW}$ ,  $\omega_{MW}$ ,  $\phi_{MW}$  分别是微波脉冲的操控强度，频率与初始相位。微波脉冲的频率设为  $\omega_{MW} = -D + \omega_e - A$ 。选取旋转变换算符  $U_{rot} = e^{i(-D + \omega_e - A) S_{z,e} t}$  的旋转坐标系，旋波近似后的有效哈密顿量为：

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{eff,e} &= A S_{z,e} + A S_{z,e} I_z \\ &+ \frac{1}{2} \Omega e^{-i\phi} (|4\rangle\langle 7| + |5\rangle\langle 8| + |6\rangle\langle 9|) \\ &+ \frac{1}{2} \Omega e^{i\phi} (|7\rangle\langle 4| + |8\rangle\langle 5| + |9\rangle\langle 6|). \end{aligned} \quad (3.31)$$

对于哈密顿量  $\tilde{H}_{eff,e}$ ，当  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  时，NV 电子自旋比特绕布洛赫球 x-y 平面上与 x 轴夹角为  $\phi$  的轴转动，当  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  并且微波脉冲

的操控强度远弱于超精细相互作用， $\Omega_{MW} \ll |A|$  时，NV 电子自旋比特可以被认为绕布洛赫球  $z$  轴转动。微波脉冲的操控强度设为  $\Omega_{MW} = |A|/20$ ，时长设为  $\tau = 10/|A|$ ，初始相位设为  $\phi = 0$ ， $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = 1$  和  $m_I = 0$  时的 NV 电子自旋比特转动的转角分别为  $\theta_{z,1} = 2\pi|2A|\tau = 40\pi$  和  $\theta_{z,0} = 2\pi|A|\tau = 20\pi$ ， $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  时的 NV 电子自旋比特转动的转角为  $\theta_x = 2\pi\Omega_{MW}\tau = \pi$ 。此时  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = 1$ ， $m_I = 0$  和  $m_I = -1$  子空间内 NV 电子自旋比特的演化算符分别是  $U_{m_I=1} = I_e$ ， $U_{m_I=0} = I_e$  和  $U_{m_I=-1} = -i\sigma_{x,e}$ 。通过选取合适的参数  $\Omega_{MW}$ ， $\tau$  以及  $\phi$  可以实现  $^{14}\text{N}$  核自旋到 NV 电子自旋映射操作  $M$ 。

### 3.1.5 对 NV 色心 $^{14}\text{N}$ 核自旋的单次读出

$^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出通过把  $^{14}\text{N}$  核自旋的状态映射到 NV 电子自旋上再读出 NV 电子自旋来实现。假设读出前  $^{14}\text{N}$  核自旋的态是一个叠加态而 NV 电子自旋被极化为  $m_s = 0$ ，那么九能级系统的态是：

$$|\psi\rangle = \alpha|4\rangle + \beta|5\rangle + \gamma|6\rangle, \quad (3.32)$$

其中  $\alpha$ ， $\beta$  和  $\gamma$  是叠加态的系数，满足归一化条件  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1$ 。施加如3.9(a)所示的选择性微波脉冲  $\pi_{-1}$ ，并读出 NV 电子自旋。如果 NV 电子自旋读出为  $m_s = -1$ ，那么  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$ ；如果 NV 电子自旋读出为  $m_s = 0$ ，那么  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = +1$  或  $m_I = 0$ 。施加选择性微波脉冲，然后读出 NV 电子自旋可以判断  $^{14}\text{N}$  核自旋是否在  $m_I = -1$  的态上。使用同样的方法施加其它共振频率的选择性微波脉冲可以判断  $^{14}\text{N}$  核自旋是否在  $m_I = +1$  或  $m_I = 0$  的态上。

接下来分析光学读出的信噪比。光学读出的信噪比可以用荧光光子数均值与标准差来估计。光学读出前，如果 NV 色心电子自旋在  $m_s = 0$  的态上，一次光学读出中收集到的荧光光子数平均值大概是  $\langle n_0 \rangle \approx 0.15$ 。荧光光子数可以认为满足泊松分布，因此其标准差是  $\sigma_0 = \sqrt{\langle n_0 \rangle}$ 。光学读出前，如果 NV 色心电子自旋在  $m_s = -1$  的态上，一次光学读出中收集到的荧光光子的平均值大概是  $\langle n_{-1} \rangle \approx 0.1$ ，标准差是  $\sigma_{-1} = \sqrt{\langle n_{-1} \rangle}$ 。一次光学读出的信噪比<sup>[215]</sup>是：

$$SNR_1 = \frac{\langle n_0 \rangle - \langle n_{-1} \rangle}{\sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_{-1}^2}} = \frac{\langle n_0 \rangle - \langle n_{-1} \rangle}{\sqrt{\langle n_0 \rangle + \langle n_{-1} \rangle}} = 0.1, \quad (3.33)$$

信噪比可以通过多次重复光学读出来提升。多次重复光学读出的信噪比与重复次数的关系是：

$$SNR_N = \sqrt{N} SNR_1, \quad (3.34)$$

理论上  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出序列中光学读出重复次数  $N$  越多，读出信噪比越高。但是重复次数  $N$  会受到  $^{14}\text{N}$  核自旋在光学读出过程中的寿命的限制。这

是因为  $^{14}\text{N}$  核自旋在光学读出过程中有非零的翻转几率，导致  $^{14}\text{N}$  核自旋的状态被破坏随着光学读出重复次数  $N$  增多， $^{14}\text{N}$  核自旋的状态被破坏的可能性增大，难以保证满足测量非破坏性的要求。因此实验上选取重复次数为  $N = 1500$  次。

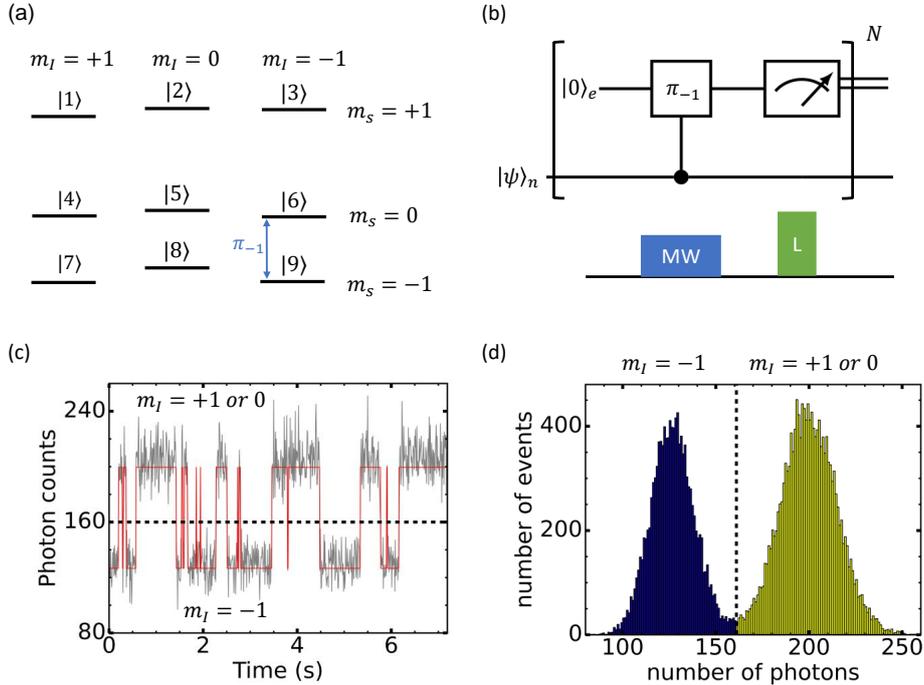


图 3.9 室温下 NV 色心  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出。

图注 (a):  $^{14}\text{N}$  核自旋与基态 NV 电子自旋组成一个九能级系统。 $\pi_{-1}$  操作引起能级 |6> 与能级 |9> 之间的布居度跃迁，而其它能级上的布居度不变。(b): 单次读出的实验脉冲序列。选择性微波脉冲实现  $\pi_{-1}$  操作。532-nm 激光脉冲实现对 NV 色心的光学读出。重复  $N = 1500$  次以积累荧光信号实现对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出。(c): 连续对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出得到荧光信号电报图。黑色的虚线是选取的阈值，把电报图分为两个平台，分别对应  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  和  $m_I = 0, -1$ 。(d): 连续对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出得到荧光光子数直方图。黑色的虚线是选取的阈值，把直方图分为两个分布，分别对应  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  和  $m_I = 0, -1$ 。

图 3.9 的子图 (c) 和 (d) 分别展示连续对  $^{14}\text{N}$  核自旋进行单次读出得到的荧光光子数的电报图和直方图。对直方图的数据做双峰高斯拟合可以得到暗分布与亮分布各自的峰所在的位置，而阈值在两峰之间的位置选择。利用电报图中的数据可以优化阈值的选择以提升单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋的保真度，优化方式在下文中稍后介绍。子图 (c) 中的黑色虚线代表了优化后的阈值，这一阈值将电报图划分为两个区域：较低的区域对应于  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$ ，而较高的区域则对应于  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = 0$  或  $m_I = +1$ 。这个阈值也在子图 (d) 中把直方图分为两个区域，左侧的暗分布对应于  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$ ，而右侧的亮分布则对应于  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = 0$  或  $m_I = +1$ 。

阈值的选择通过优化单次读出的保真度来优化。根据电报图，单次读出的保真度可以被定义为：

$$F = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2\bar{N}_0} + \frac{1}{2\bar{N}_1} \right), \quad (3.35)$$

其中  $\bar{N}_0$  与  $\bar{N}_1$  分别是连续单次读出探测到的荧光信号保持在暗分布与亮分布的平均次数。 $\bar{N}_0$  和  $\bar{N}_1$  越高，单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋的保真度越高。判断单次读出得到的数据点属于亮分布还是暗分布与阈值有关，因此  $\bar{N}_0$  和  $\bar{N}_1$  与阈值有关。如图3.10所示是在直方图两峰之间的位置遍历的选取阈值并计算对应的保真度的结果。保真度最高时对应的值选为阈值。

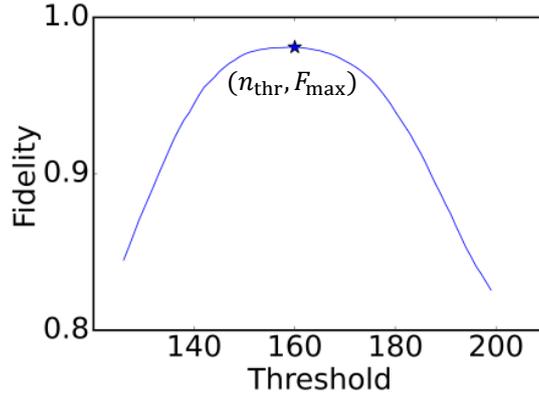


图 3.10 单次读出的保真度与阈值的关系

**图注** 荧光光子数直方图中暗分布的峰的位置在  $n_{\min} = 126$ ，亮分布的峰的位置在  $n_{\max} = 199$ 。在  $[n_{\min}, n_{\max}]$  之间遍历地选取阈值并计算对应的保真度  $F$ 。最高的测量保真度  $F_{\max}$  所在的位置即为最优的阈值，图中的最优阈值  $n_{\text{thr}} = 160$ 。

单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋的测量保真度受限于  $^{14}\text{N}$  核自旋在光学读出过程中的翻转。 $^{14}\text{N}$  核自旋的翻转来自于其与激发态 NV 电子自旋之间的超精细相互作用。沿 NV 主轴的外磁场中激发态九能级系统的哈密顿量与基态九能级系统的哈密顿量形式上一样，写做：

$$H_{es} = D_{es} S_{z,3}^2 + P I_z^2 + A_{\parallel}^{es} S_{z,3} I_z + A_{\perp}^{es} (S_{x,3} I_x + S_{y,3} I_y) - \gamma_e B S_{z,3} - \gamma_n B I_z, \quad (3.36)$$

其中  $A_{\parallel}^{es}$  与  $A_{\perp}^{es}$  是激发态超精细相互作用张量平行与垂直于 NV 主轴的分量。它们的实验值<sup>[216-217]</sup>分别是  $A_{\parallel}^{es} = -40$  MHz 与  $A_{\perp}^{es} = -23$  MHz。 $A_{\perp}^{es}$  这一项导致了  $H_{es}$  的本征基底是自旋能级的混合。自旋能级的混合允许了激发态九能级系统中  $^{14}\text{N}$  核自旋的翻转，从而影响了  $^{14}\text{N}$  核自旋在单次读出过程中的寿命。

接下来计算激发态九能级系统中的自旋能级混合。这里只考虑激发态 NV 色心自旋中  $m_s = 0$  与  $m_s = -1$  子空间内的自旋能级混合， $m_s = 0$  与  $m_s = +1$  子空

间的情况与之类似。混合后的  $H_{es}$  的本征基底是：

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = \cos\theta|0_e, -1_n\rangle_{es} + \sin\theta|-1_e, 0_n\rangle_{es}, \\ |\psi_-\rangle = -\sin\theta|0_e, -1_n\rangle_{es} + \cos\theta|-1_e, 0_n\rangle_{es}, \\ |\phi_+\rangle = \cos\eta|0_e, 0_n\rangle_{es} + \sin\eta|-1_e, 1_n\rangle_{es}, \\ |\phi_-\rangle = -\sin\eta|0_e, 0_n\rangle_{es} + \cos\eta|-1_e, 1_n\rangle_{es}, \end{cases} \quad (3.37)$$

其中  $|i_e, j_n\rangle_{es}$  是 NV 色心在第一激发态中  $m_s = i$ ,  $m_I = j$  的态。 $\theta$  与  $\eta$  是混合角：

$$\begin{aligned} \theta &= \arctan \left[ \frac{2A_{\perp}^{es}}{-D_{es} - \gamma_e B + P + \gamma_n B + \sqrt{(-D_{es} - \gamma_e B + P + \gamma_n B)^2 + (2A_{\perp}^{es})^2}} \right], \\ \eta &= \arctan \left[ \frac{2A_{\perp}^{es}}{-D_{es} - \gamma_e B - P + \gamma_n B + A_{\parallel}^{es} + \sqrt{(-D_{es} - \gamma_e B - P + \gamma_n B + A_{\parallel}^{es})^2 + (2A_{\perp}^{es})^2}} \right], \end{aligned} \quad (3.38)$$

$H_{es}$  还有两个没有参与混合的本征基底： $|0_e, 1_n\rangle_{es}$  和  $|-1_e, -1_n\rangle_{es}$ 。可以看到，自旋能级混合的程度一方面与  $A_{\perp}^{es}$  有关，另一方面与激发态 NV 电子自旋  $m_s = 0$  能级与  $m_s = -1$  能级之间的能级差  $|D_{es} + \gamma_e B|$  有关。 $|D_{es} + \gamma_e B| \gg 0$  时，自旋能级混合可以被有效的抑制。满足  $D_{es} + \gamma_e B = 0$  的点被称为激发态能级免交叉点，此时磁感应强度大约是  $B_{ESLAC} \approx 512$  G。在激发态能级免交叉附近，态  $|0_e, -1_n\rangle_{es}$  与态  $|-1_e, 0_n\rangle_{es}$  之间和态  $|0_e, 0_n\rangle_{es}$  与态  $|-1_e, 1_n\rangle_{es}$  之间的跃迁比较强烈。

接下来计算  $^{14}\text{N}$  核自旋在单次读出过程中翻转的概率与寿命。假设初态是  $|0_e, -1_n\rangle_{es}$ ，在  $H_{es}$  下演化跃迁到  $|-1_e, 0_n\rangle_{es}$  的概率是：

$$\begin{aligned} P(\tau) &= \left| {}_{es}\langle -1_e, 0_n | e^{-\frac{i}{\hbar} H_{es} \tau} | 0_e, -1_n \rangle_{es} \right|^2 \\ &= \sin^2 \left( \pi \sqrt{(-D_{es} - \gamma_e B + P + \gamma_n B)^2 + (2A_{\perp}^{es})^2} \tau \right) \frac{(2A_{\perp}^{es})^2}{(2A_{\perp}^{es})^2 + (-D_{es} - \gamma_e B + P + \gamma_n B)^2}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

跃迁到  $|-1_e, 0_n\rangle_{es}$  后，有可能经过 ISC 过程回到基态  $|0_e, 0_n\rangle$ 。增强沿 NV 主轴的磁场使  $-\gamma_e B \gg D_{es}$ ， $^{14}\text{N}$  核自旋的翻转会被抑制。 $^{14}\text{N}$  核自旋翻转的概率可以粗略估计为：

$$p \sim \frac{(2A_{\perp}^{es})^2}{(2A_{\perp}^{es})^2 + (D_{es} + \gamma_e B)^2}, \quad (3.40)$$

$^{14}\text{N}$  核自旋的寿命可以粗略估计：

$$\tau \sim \frac{(2A_{\perp}^{es})^2 + (D_{es} + \gamma_e B)^2}{(2A_{\perp}^{es})^2}, \quad (3.41)$$

Neumann et al.<sup>[157]</sup> 在室温下测量了  $^{14}\text{N}$  核自旋的寿命随沿轴磁场磁感应强度的变化。如图3.11所示，他们观察到了  $^{14}\text{N}$  核自旋的寿命对能级免交叉失谐  $-\gamma_e(B - B_{ESLAC})$  的平方依赖关系。因此提高沿 NV 主轴的磁场可以提升光学读出中  $^{14}\text{N}$  核自旋的寿命，有助于提升单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋的保真度。

$$T_1 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ ms/mT}^2 (B - 50\text{mT})^2$$

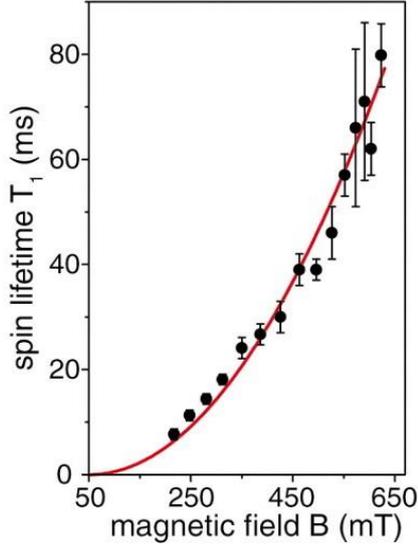


图 3.11 读出寿命与沿轴磁感应强度的关系

图注 沿轴磁场比较强时， $A_{\perp}^{es}$  与能级免交叉失谐  $-\gamma_e(B - B_{ESLAC})$  相比是小量， $^{14}\text{N}$  核自旋的翻转被抑制。 $^{14}\text{N}$  核自旋的寿命表现出对能级免交叉失谐  $-\gamma_e(B - B_{ESLAC})$  的平方依赖。图片来自 Neumann et al.<sup>[157]</sup>。

## 3.2 量子热力学实验研究的技术需求及其实现

上一节介绍了金刚石 NV 色心的一些基本性质。这一节讨论基于金刚石 NV 色心开展量子热力学实验研究的技术需求及其实现。

### 3.2.1 量子热力学实验装置上的测量

以 Crooks 涨落定理为例分析测量不是非破坏测量的影响。正向过程中的量子功分布是：

$$P^F(W) = \sum_{n,\tilde{m}} p_n p_{\tilde{m}|n} \delta(W - \tilde{E}_m + E_n), \quad (3.42)$$

其中  $p_n$  是第一次投影测量发现系统能量是  $E_n$  的概率， $p_{\tilde{m}|n}$  是已知第一次投影测量的结果是  $E_n$ ，第二次投影测量发现系统能量是  $\tilde{E}_m$  的概率。测量不是非破坏测量时，假设第一次测量得到的能量是  $E_n$ ，测量后系统的态可能会留在本征能量  $E_n$  对应的本征态，也有一定的概率会离开本征能量  $E_n$  对应的本征态。测量

后系统的态可以写做：

$$\rho'_n(0) = \sum_k p'_{n \rightarrow k} |E_k\rangle\langle E_k|. \quad (3.43)$$

$p'_{n \rightarrow n}$  对应测量后系统留在本征能量  $E_n$  对应的本征态的概率，而  $p'_{n \rightarrow k \neq n}$  对应系统离开本征能量  $E_n$  对应的本征态的概率到能量  $E_k$  对应的本征态的概率。系统在正向过程演化结束后到达态：

$$\rho'_n(\tau) = \sum_k p'_{n \rightarrow k} U(\tau) |E_k\rangle\langle E_k| U^\dagger(\tau), \quad (3.44)$$

其中  $U(\tau)$  是时长为  $\tau$  的正向过程的演化算符。第二次测量得到的能量是  $\tilde{E}_m$  的概率是：

$$\begin{aligned} p'_{m|n} &= \sum_k p'_{n \rightarrow k} \text{Tr}[U(\tau) |E_k\rangle\langle E_k| U^\dagger(\tau) |\tilde{E}_m\rangle\langle \tilde{E}_m|] \\ &= \sum_k p'_{n \rightarrow k} p_{\tilde{m}|k}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

因此测量不是非破坏测量时，正向过程中测得的量子功分布是：

$$P'_F(W) = \sum_{n,k,\tilde{m}} p_n p'_{n \rightarrow k} p_{\tilde{m}|k} \delta(W - \tilde{E}_m + E_n). \quad (3.46)$$

对于反向过程可以得到类似的结果。测量不是非破坏测量时，反向过程中测得的量子功分布是：

$$P'_B(W) = \sum_{\tilde{m},\tilde{k},n} q_{\tilde{m}} q'_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{k}} q_{n|\tilde{k}} \delta(W - E_n + \tilde{E}_m), \quad (3.47)$$

其中  $q_{\tilde{m}}$  是反向过程中第一次测量得到的能量是  $\tilde{E}_m$  的概率， $q'_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{k}}$  是测量后系统离开能量  $\tilde{E}_m$  对应的本征态到能量  $\tilde{E}_k$  对应的本征态的概率。

考虑到正向与反向过程都是从各自的热平衡态出发，正向与反向过程中第一次测量得到的能量分布概率分别为：

$$\begin{aligned} p_n &= \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_0}, \\ q_{\tilde{m}} &= \frac{e^{-\beta \tilde{E}_m}}{Z_\tau}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

可以发现反向过程中量子功分布可以写作：

$$P'_B(-W) = e^{-\beta(W - \Delta F)} \sum_{n,\tilde{m}} e^{-\gamma_1(n,\tilde{m})} p_n p'_{n \rightarrow k} p_{\tilde{m}|k} \delta(W - \tilde{E}_m + E_n). \quad (3.49)$$

其中  $\gamma_1(m, n) = \ln \left( \sum_k p'_{n \rightarrow k} p_{\tilde{m}|k} \right) - \ln \left( \sum_k q'_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{k}} q_{n|\tilde{k}} \right)$ 。如果测量是一个非破坏测量， $p'_{n \rightarrow k} = \delta_{nk}$ ， $q'_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{k}} = \delta_{m\tilde{k}}$ ， $\gamma_1(m, n) = 0$ ，测量得到的正向与反向过程功分布满足 Crooks 涨落定理。

可以用一个二能级系统的例子来说明测量不是一个非破坏测量时，得到的功分布不满足 Crooks 涨落定理。这个二能级系统的正向与反向过程的含时哈密顿量的形式如下：

$$\begin{cases} H^F(t) = 2\pi\hbar[Z(t)S_z + X(t)S_x], \\ H^B(t) = 2\pi\hbar[Z(\tau-t)S_z + X(\tau-t)S_x], \end{cases} \quad (3.50)$$

其中  $Z = 2$  kHz 是固定的能级劈裂大小， $X(t) = 5[1 - \cos(\pi t/\tau)]/2$  kHz 是含时变化的能级之间相互作用强度。正向过程中的功有四种可能的取值，反向过程也是如此。Crooks 定理等号的左边与右边相减得到：

$$\Delta(W) = \frac{P^F(W)}{P^B(-W)} - e^{\beta(W-\Delta F)}. \quad (3.51)$$

根据 Crooks 涨落定理，对于所有可能的功的取值  $W$ ， $\Delta(W) = 0$  都成立。假设正向与反向过程中的测量中， $p'_{1 \rightarrow 2} = p'_{2 \rightarrow 1} = 0.05$ ， $q'_{1 \rightarrow 2} = q'_{2 \rightarrow 1} = 0.05$ ，此时测量有较大的破坏性。如图3.12(a)所示是使用蒙特卡罗方法模拟检验 Crooks 涨落定理的结果。蒙特卡罗模拟重复次数为  $\mathcal{N}_{MC} = 1000$ 。图中的横轴是过程的时长  $\tau$ ，从  $25 \mu\text{s}$  变到  $300 \mu\text{s}$ 。图中的纵轴是  $\Delta = \sum_W \Delta(W)$ ，即四种可能取值的功  $W$  对应的  $\Delta(W)$  之和。图中的误差棒来自于二项分布的误差。可以看到测量不是一个非破坏测量时，测量得到的功分布不满足 Crooks 涨落定理。

接下来分析测量是一个非破坏测量但是测量保真度不高的影响。假设正向过程中第一次投影测量后系统的态在  $E_n$  对应的本征态，但是测量得到的能量有一定的概率不是  $E_n$ ，比如说测量的结果是  $E_k$ ，概率是  $p_{n \rightarrow k}^*$ 。第二次测量的概率是  $p_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^*$ 。正向过程中测得的量子功分布是：

$$P_F^*(W) = \sum_{n,k,\tilde{m},\tilde{l}} p_n p_{\tilde{m}|n} p_{n \rightarrow k}^* p_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^* \delta(W - \tilde{E}_l + E_k). \quad (3.52)$$

类似地，反向过程中测得的量子功分布是：

$$P_B^*(W) = \sum_{\tilde{m},\tilde{l},n,k} q_{\tilde{m}} q_{n|\tilde{m}} q_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^* q_{n \rightarrow k}^* \delta(W - E_k + \tilde{E}_l). \quad (3.53)$$

利用到正向与反向过程都是从各自的热平衡态出发以及过程的微观可逆性  $p_{\tilde{m}|n} = q_{n|\tilde{m}}$ 。可以发现反向过程中量子功分布可以写作：

$$P_B^*(-W) = e^{-\beta(W-\Delta F)} \sum_{n,\tilde{m}} e^{-\gamma_2(n,\tilde{m})} p_n p_{\tilde{m}|n} p_{n \rightarrow k}^* p_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^* \delta(W - \tilde{E}_m + E_n), \quad (3.54)$$

其中  $\gamma_2(m, n) = \ln(p_{n \rightarrow k}^* p_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^*) - \ln(q_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^* q_{n \rightarrow k}^*)$ 。如果测量保真度达到 1， $p_{n \rightarrow k}^* = \delta_{nk}$ ， $p_{\tilde{m} \rightarrow \tilde{l}}^* = \delta_{ml}$ ，那么  $\gamma_2(m, n) = 1$ ，测量得到的正向与反向过程功分布满足 Crooks 涨落定理。

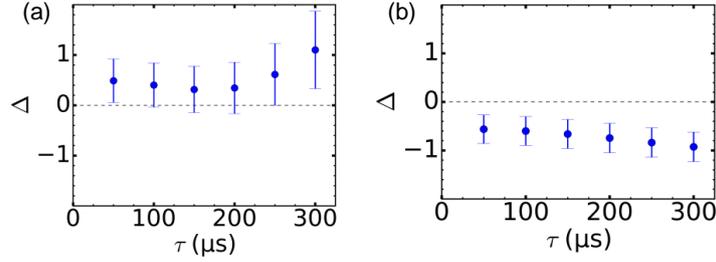


图 3.12 蒙特卡罗法分析测量对检验 Crooks 涨落定理的影响

图注 蒙特卡罗模拟重复次数为  $\mathcal{N}_{MC} = 1000$ 。(a): 测量不是一个非破坏测量时, 模拟 Crooks 涨落定理的检验结果。纵轴  $\Delta = \sum_W \Delta_W$  是对所有做功路径上的 Crooks 涨落定理等号左边与右边的差值  $\Delta_W$  的求和。横轴  $\tau$  是哈密顿量切换过程的时长。(b): 测量是一个非破坏测量但是测量保真度不高时, 模拟 Crooks 涨落定理的检验结果。

还用之前的二能级系统的例子来说明测量是一个非破坏测量但是测量保真度不高时, 得到的功分布不满足 Crooks 涨落定理。假设正向与反向过程中的测量中,  $p_{1 \rightarrow 2}^* = p_{2 \rightarrow 1}^* = 0.05$ ,  $q_{1 \rightarrow 2}^* = q_{2 \rightarrow 1}^* = 0.05$ , 此时测量的读出保真度不高。如图 3.12(b) 所示是模拟检验 Crooks 涨落定理的结果。可以看到得到的功分布不满足 Crooks 涨落定理。综上所述, 测量不是一个非破坏测量以及测量是一个非破坏测量但是测量保真度不高都会影响对 Crooks 涨落定理的检验。因此开展量子涨落定理的实验研究需要能够做到高保真度非破坏投影测量。

实现对  $^{14}\text{N}$  核自旋的非破坏投影测量要尽量降低测量反作用 (Measurement back-action), 这是通过引入 NV 电子自旋作为探针来实现的。NV 电子自旋探针的观测算符是  $S_z$ 。  $^{14}\text{N}$  核自旋作为待测系统,  $I_z$  是系统待测量的观测算符。测量过程中系统与探针的哈密顿量是:

$$H = H_n + H_e + H_i, \quad (3.55)$$

其中  $H_n$  是  $^{14}\text{N}$  核自旋也就是待测系统的哈密顿量,  $H_e$  是 NV 色心电子自旋也就是探针的哈密顿量,  $H_i$  是系统与探针的测量过程中相互作用。  $H_i$  包括两个部分, 写成:

$$H_i = H_A + H_p, \quad (3.56)$$

其中  $H_A$  是 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋的超精细相互作用,  $H_p$  来自与测量过程中的脉冲。但是要保证测量的非破坏性还需要满足一些条件。

实现对  $^{14}\text{N}$  核自旋的非破坏测量需要满足三个基本条件<sup>[157]</sup>。第一个条件是系统与探针的相互作用  $H_i$  应该与  $I_z$  有关且不能与  $S_z$  互易。这一条件可以由选择性的微波脉冲来实现。

第二个条件是系统  $I_z$  与  $H_n$  对易。即  $I_z$  是一个稳定的待测量。这一条件要求外磁场沿 NV 主轴的方向, 磁场不沿轴的分量会导致核自旋  $I_z$  绕不沿轴的磁

场转动而不是一个稳定的待测量。

第三个条件是测量过程中系统与探针的相互作用  $H_i$  要与  $I_z$  对易，即  $I_z$  在测量过程中不会被干扰。实验中想要完全实现这一条件不可行，这是因为  $^{14}\text{N}$  核自旋与 NV 色心电子自旋之间存在垂直于 NV 主轴方向的超精细相互作用。不过这一条件可以近似被满足。因为提高沿 NV 主轴的磁场可以抑制  $^{14}\text{N}$  核自旋的自旋翻转过程。实验中施加 7500 G 左右的沿轴磁场来实现这个目标。

### 3.2.2 量子热力学实验装置上的量子控制

普通方波选择性微波脉冲虽然可以把  $^{14}\text{N}$  核自旋的状态映射到 NV 电子自旋上，但是映射操作的保真度对 NV 电子自旋能级的共振频率敏感。NV 电子自旋能级的共振频率与 NV 色心感受到的磁场有关。实验装置的磁场由一个圆柱体的钕铁硼永磁体提供。由于沿 NV 主轴磁场的强度要求，NV 色心样品会离永磁体很近，附近的磁场梯度也比较大。温度的不稳定会使 NV 色心离永磁体相对距离发生变化，永磁体的剩磁也随温度变化。这些因素导致了 NV 电子自旋能级的共振频率随温度变化。因此实验中微波脉冲的频率会每隔一段时间校准一次，以防止微波脉冲的频率与 NV 电子自旋能级的共振频率有较大的失谐。但是实验中微波脉冲的频率校准需要时间，一次微波脉冲频率的校准不能保证直到下一次校准前都不存在与 NV 电子自旋能级的共振频率的失谐。失谐会影响选择性微波脉冲的效果，从而影响对  $^{14}\text{N}$  核自旋非破坏投影测量的保真度。

为了提升对  $^{14}\text{N}$  核自旋非破坏投影测量的保真度，可以使用量子优化控制设计一种形状脉冲在一定程度上抵抗偏共振效应。量子优化控制问题在由能级  $\{|4\rangle, |5\rangle, |6\rangle, |7\rangle, |8\rangle, |9\rangle\}$  张成的希尔伯特空间中研究。实验中施加的微波脉冲不再是单段的方波脉冲，而是由数段方波脉冲拼接在一起。旋波近似后的有效哈密顿量是：

$$\tilde{H}_{eff,e} = \tilde{H}_{0,e} + \tilde{H}_{c,e} = A|-1\rangle_{ee}\langle -1| \otimes I_z + [\Omega_x(t)S_x + \Omega_y(t)S_y], \quad (3.57)$$

其中  $\Omega_x(t) = \Omega_{MW}(t) \cos[\phi_{MW}(t)]$ ， $\Omega_y(t) = \Omega_{MW}(t) \sin[\phi_{MW}(t)]$ 。微波脉冲是  $N_p$  段等时长的方波脉冲的拼接，每段时长为  $\delta t$ 。因此在时间段  $t \in [(j-1)\delta t, j\delta t]$  内  $\Omega_x(t)$  与  $\Omega_y(t)$  是常数，这里  $i$  是正整数，上限是  $N_p$ 。

接下来考虑噪声的影响。NV 电子自旋能级偏共振哈密顿量可以写做：

$$H_d = \delta_e S_z, \quad (3.58)$$

其中  $\delta_e$  代表了偏共振的大小， $\delta_e$  的变化被认为不会太快，因此在单次量子控制过程中  $\delta_e$  可以看作是个常数。此外还考虑了操控幅度的涨落，因此在时间段  $t \in [(j-1)\delta t, j\delta t]$  内作用在 NV 色心电子自旋的哈密顿量是：

$$H_j = A|-1\rangle_{ee}\langle -1| \otimes I_z + (1 + \alpha)[\Omega_{x,j}S_x + \Omega_{y,j}S_y] + \delta_e S_z, \quad (3.59)$$

其中  $\alpha$  代表操控幅度的涨落噪声，在单次量子控制过程也被认为是个常数。

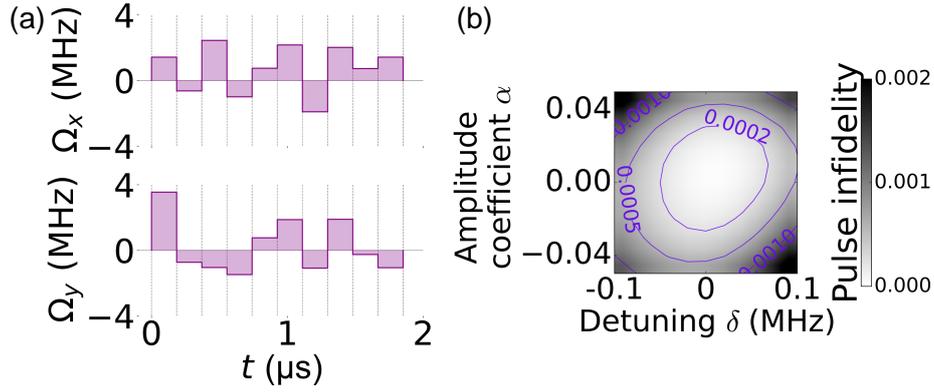


图 3.13 形状脉冲及其对噪声的抵抗性

图注 (a): 形状脉冲的参数。(b): 形状脉冲对噪声的抵抗性。横轴是微波脉冲的失谐, 而纵轴是微波脉冲操控幅度的涨落。灰度代表了选择性微波脉冲实现的操作与目标操作  $U_{\text{targ}}$  之间的失真。

综合考虑量子控制中的控制哈密顿量与噪声哈密顿量, 量子控制实现的演化算符是:

$$U = \prod_j^{N_p} e^{-iH_j \delta t} \quad (3.60)$$

量子控制的目标操作是:

$$U_{\text{targ}} = |-1\rangle_{nn}\langle -1| \otimes e^{-i\pi S_x} + (|1\rangle_{nn}\langle 1| + |0\rangle_{nn}\langle 0|) \otimes I_e, \quad (3.61)$$

这里  $I_e$  是作用在 NV 电子自旋上的单位矩阵。评估量子控制实现的演化算符  $U$  与目标操作  $U_{\text{targ}}$  之间的失真 (infidelity) 定义为:

$$1 - \mathcal{F} = 1 - \left| \frac{\text{Tr}[U_{\text{targ}}^\dagger U]}{\text{Tr}[U^\dagger U]} \right|^2, \quad (3.62)$$

量子优化控制的目的是找到一组形状脉冲的优化参数  $\{\Omega_{x,j}, \Omega_{y,j} | j \in 1, 2, \dots, N_p\}$ , 使得量子控制实现的演化算符在一定的噪声范围内保持与目标操作  $U_{\text{targ}}$  之间的失真保持在较低的程度。形状脉冲的段数设为  $N_p = 10$ , 每段的持续时间设为  $\delta t = 2/|5A|$ , 这里  $A = -2.16 \text{ MHz}$  是基态超精细相互作用常数。如图3.13所示是形状脉冲的优化参数与形状脉冲在一定的噪声范围内的失真。

如图3.14所示是实验中使用优化的形状脉冲替代普通方波脉冲对  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出的结果。子图 (a), (b) 分别是在单次读出序列中使用优化形状脉冲得到的荧光光子数直方图与电报图。子图 (c), (d) 分别是在单次读出序列中使用普通方波脉冲得到的荧光光子数直方图与电报图。对比子图 (a) 与 (c) 可以发现, 子图 (a) 中两个荧光光子分布的重叠区域要比子图 (c) 中的要小。对比子图 (b) 与

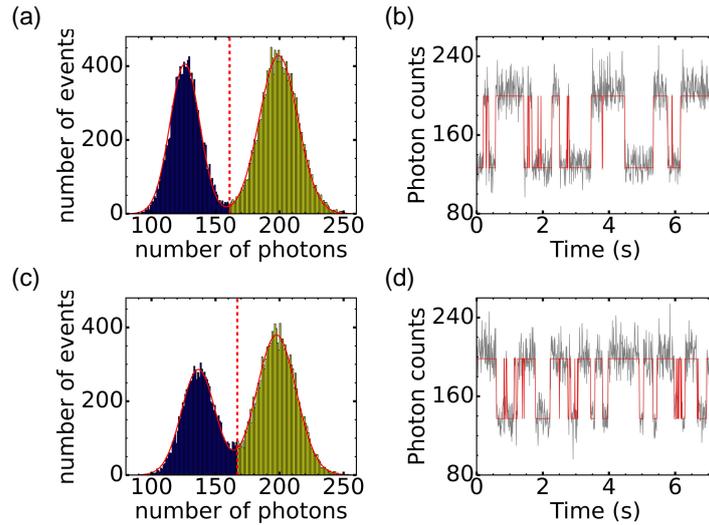


图 3.14 形状脉冲替代普通方波脉冲的效果

图注 (a): 使用形状脉冲时的荧光光子数直方图。(b): 使用形状脉冲时的荧光信号电报图。(c): 使用普通方波脉冲时的荧光光子数直方图。(d): 使用普通方波脉冲时的荧光信号电报图。

(d) 可以发现，子图 (b) 中荧光信号在不同平台之间跳跃的频率要比子图 (d) 中的要低。使用了优化形状脉冲的保真度是  $0.98(1)$ ，而使用普通方波脉冲的保真度是  $0.96(1)$ 。

### 3.3 量子热力学实验装置的搭建

这一节介绍用于开展量子热力学实验研究的 NV 色心实验装置。实验装置包括 NV 色心样品台，光学系统，与微波射频系统三个部分。

#### 3.3.1 NV 色心样品台

样品台用来放置用于实验研究的金刚石 NV 色心样品。其所在的环境会对 NV 色心样品的性质产生影响，从而影响实验研究结果。实验中主要关心的 NV 色心的性质是荧光计数率与弛豫时间。

优化 NV 色心的荧光计数率可以提升读出效率。提高激光功率可以加快 NV 色心从基态  $^3A_2$  到第一激发态  $^3E$  的激发从而提高荧光计数率。荧光计数率有一个饱和值是因为第一激发态自旋三重态有一定的能级寿命，NV 色心被激发后不会立刻从第一激发态自旋三重态  $^3E$  辐射跃迁回到基态自旋三重态  $^3A_2$ 。NV 色心计数率还与实验中的探测效率有关。一般来说，探测效率  $\eta \sim 10^{-3}$ <sup>[218]</sup>，此时 NV 色心计数率的典型值大概是  $\sim 100$  千次计数每秒 (kilo-counts per second, kcps)。如图 3.15(a) 所示，在金刚石表面蚀刻固态浸润油镜 (Solid Immersion Lens, SIL) 的 NV 色心可以提高探测效率。这是因为 NV 色心的辐射荧光不具备方向

性，金刚石中的 NV 色心辐射出的荧光有一部分由于全反射无法穿出金刚石被物镜收集，而金刚石表面蚀刻 SIL 可以使得这部分荧光光子被收集到。如图 3.15(b) 所示是金刚石表面蚀刻 SIL 的 NV 色心在不同 532-nm 激光功率下的计数率的测量结果。实验中使用 300  $\mu\text{W}$  左右的 532-nm 激光，NV 色心计数率大概是 550 kcps。

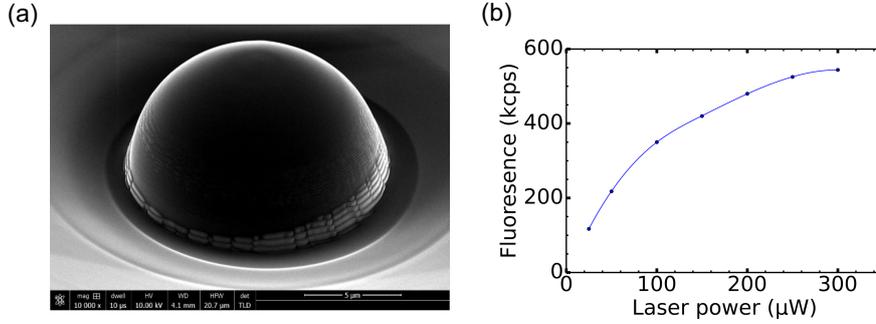


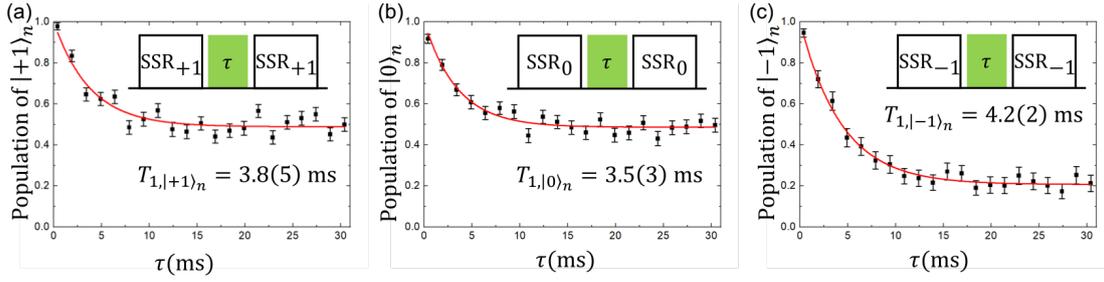
图 3.15 SIL 与使用 SIL 时的 NV 色心计数率

图注 (a): 蚀刻在金刚石表面的 SIL。(b): 金刚石表面蚀刻 SIL 的 NV 色心计数率与 532-nm 激光功率的关系。

NV 色心弛豫时间包括 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋各自的纵向弛豫时间  $T_1$  和横向弛豫时间  $T_2$  以及退相位时间  $T_2^*$ 。实验中关心的是光学读出过程中  $^{14}\text{N}$  核自旋的纵向弛豫时间  $T_1$ 。在没有激光照射的条件下， $^{14}\text{N}$  核自旋的  $T_1$  比较长，可以达到数十乃至数百秒<sup>[219]</sup>。但是在 532-nm 激光照射下，由于 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋之间相互作用导致的自旋翻转， $^{14}\text{N}$  核自旋的  $T_1$  显著变短。读出保真度会受限于  $^{14}\text{N}$  核自旋在 532-nm 激光照射下的  $T_1$ 。此外初态不同时， $^{14}\text{N}$  核自旋的  $T_1$  也不同。

实验中通过在两次单次读出之间插入不同时长的 532-nm 激光脉冲来测量  $^{14}\text{N}$  核自旋的  $T_1$ ，其中第一次单次读出与后选择将  $^{14}\text{N}$  核自旋制备在特定的极化态上，比如说， $|+1\rangle_n$ ，然后观察其在 532-nm 激光脉冲下的纵向弛豫过程。第二次对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出测量  $^{14}\text{N}$  核自旋保留在态  $|+1\rangle_n$  上的布居度。通过拟合  $^{14}\text{N}$  核自旋在态  $|+1\rangle_n$  上的布居度随激光脉冲时长  $\tau$  的指数衰减，可以得到  $^{14}\text{N}$  核自旋初态为  $|+1\rangle_n$  时的  $T_1$ 。图 3.16 展示了测得的在 7500 G 左右的沿轴磁场下， $^{14}\text{N}$  核自旋三个不同初态在 532-nm 激光照射下的  $T_1$ 。实验结果显示在 532-nm 激光照射下， $^{14}\text{N}$  核自旋初态为  $|+1\rangle_n$  时， $T_{1,|+1\rangle_n} = 3.8(5)$  ms，初态为  $|0\rangle_n$  时， $T_{1,|0\rangle_n} = 3.5(3)$  ms，初态为  $|-1\rangle_n$  时， $T_{1,|-1\rangle_n} = 4.2(2)$  ms。 $^{14}\text{N}$  核自旋初态为  $|-1\rangle_n$  的  $T_1$  最长。实验中选择对  $^{14}\text{N}$  核自旋在态  $|-1\rangle_n$  的单次读出来实现高保真度非破坏投影测量。

NV 色心样品放在 7500 G 左右的沿 NV 主轴的磁场中。磁场由钕铁硼永磁体提供，其大小与方向由电动位移台移动永磁体来调控。永磁体与 NV 色心相


 图 3.16 激光照射下  $^{14}\text{N}$  核自旋的纵向弛豫时间  $T_1$ 

图注 (a-c): 532-nm 激光照射下  $^{14}\text{N}$  核自旋初态为  $|+1\rangle_n$ ,  $|0\rangle_n$  与  $|-1\rangle_n$  的纵向弛豫时间  $T_1$ 。内插图是测量这些纵向弛豫时间的实验脉冲序列, 其中  $\text{SSR}_i$  代表对  $^{14}\text{N}$  核自旋在态  $|i\rangle_n$  的单次读出。

对距离较远时, NV 色心感受到的磁场强度相对不高。实验中使用强微波脉冲扫频测量 NV 电子自旋能级  $|0\rangle_e$  与  $|-1\rangle_e$  之间和 NV 电子自旋能级  $|0\rangle_e$  与  $|+1\rangle_e$  之间的共振峰来估计磁场的大小与是否沿轴。磁场沿 NV 主轴时, NV 电子自旋能级  $|0\rangle_e$  与  $|-1\rangle_e$  之间和电子自旋能级  $|0\rangle_e$  与  $|+1\rangle_e$  之间的共振频率分别是  $\omega_1 = |D + \gamma_e B|$  和  $\omega_2 = |D - \gamma_e B|$ 。实验中测量共振频率  $\omega'_1$  和  $\omega'_2$  来评估磁场是否沿 NV 主轴。在磁感应强度还没有达到基态能级免交叉点,  $-\gamma_e B = D$  之前, 即磁感应强度  $B < -D/\gamma_e \approx 1035 \text{ G}$ , 实验中将  $\omega'_1$  和  $\omega'_2$  的和与两倍的基态零场分裂常数  $2D$  进行比较。如果  $\omega'_1 + \omega'_2$  与  $2D$  之差在几个 MHz 的量级内, 则可以判定磁场大致沿着主轴方向。此时利用  $\omega'_1$  和  $\omega'_2$  还可以计算沿轴磁场的大小,  $B = (\omega'_1 - \omega'_2)/(2\gamma_e)$ 。当磁场强度超过基态能级免交叉点后, 用类似的方式计算共振频率之差  $\omega'_1 - \omega'_2$  来判断磁场是否沿 NV 主轴。当沿轴磁场强度足够高时, 就可以对  $^{14}\text{N}$  核自旋做单次读出。此时通过优化单次读出的保真度来调磁场方向使其沿轴。这是因为磁场垂直于 NV 主轴的部分会导致  $^{14}\text{N}$  核自旋的翻转, 从而降低读出保真度。

NV 色心样品台所在环境温度的变化会对 NV 电子自旋共振频率产生较大的影响。其中有两个主要原因, 其一是热胀冷缩导致永磁体与 NV 色心相对位置变化, 其二是永磁体的剩磁会随温度的变化而变化, 大概是温度每升高一摄氏度, 永磁体的剩磁会降低约 0.12%。NV 色心离永磁体很近时, 沿 NV 主轴的磁场很强, 磁场的梯度也很高。在 7500 G 磁场处, 永磁体的总场梯度约为  $0.54 \text{ G}/\mu\text{m}$ 。磁体与 NV 色心相对位置的变化给 NV 色心感受到的磁场大小在涨落。实验中需要一个相对稳定的磁场使得 NV 电子自旋的共振频率相对稳定。利用温控箱可以保持 NV 色心样品台温度的稳定。如图 3.17 所示是一天内温控箱内温度的变化。

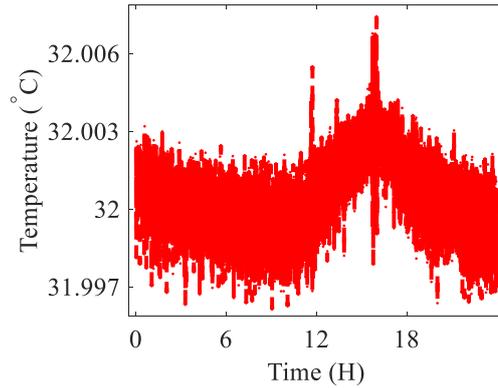


图 3.17 温控箱内温度的变化

图注 一天之内，温度变化的标准差为  $1.5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

### 3.3.2 光学系统

图3.18展示的是实验装置的光学系统，用于实现对 NV 色心的激发与读出。光学系统分为两个部分：前端光路与后端光路。

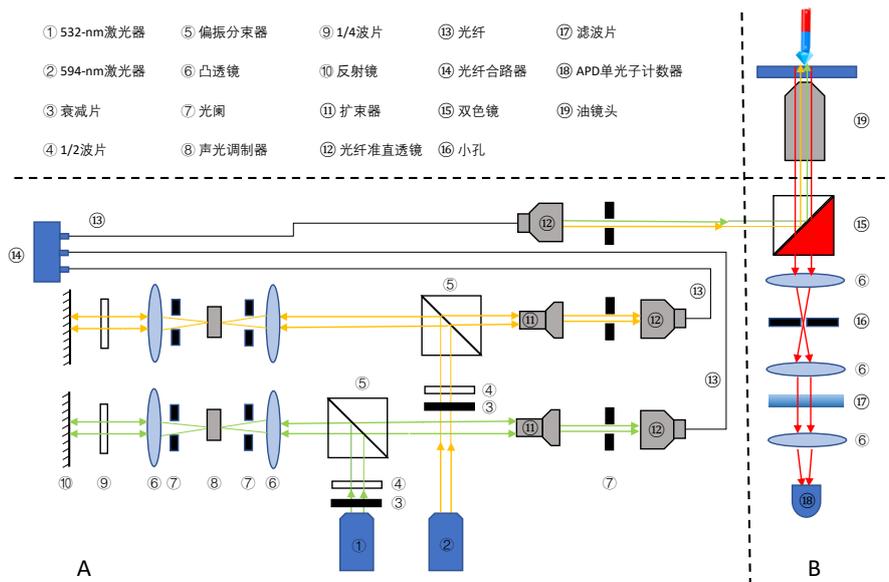


图 3.18 实验装置的光学系统

图注 A 是用于激发 NV 色心的前端光路。B 是用于收集 NV 色心荧光信号的后端光路。

前端光路产生两路不同波长的入射激光。一路是 532-nm 的绿光激光，用来激发 NV 色心，另一路是 594-nm 的黄光激光，用来区分  $\text{NV}^-$  与  $\text{NV}^0$  两种不同的电荷态。从激光器发射出来的两束激光首先都会经过衰减片。调节衰减片可以调整入射激光的光功率。衰减片后是一个半波片，可以调节激光的偏振方向使得经过半波片的激光大部分会被偏振分束器反射。反射出来的激光依次经过透镜，光阑，声光调制器 (Acousto Optic Modulator, AOM)，光阑，透镜。AOM 是一种

光学元件，利用晶体的声光效应来调制光信号。AOM 配合前后的透镜与光阑组成一个可以控制激光信号通断的开关。透镜后面是四分之一波片和反射镜。激光经过四分之一波片，被反射镜反射，再次经过四分之一波片，在这个过程中激光的偏振方向转动  $90^\circ$ 。而后激光再次经过透镜，光阑，AOM，光阑，透镜组成的激光开关。消光比是激光开关打开与关闭时输出激光功率的比值。激光单次通过开关时，消光比大约是  $10^3$ 。光路中激光会两次通过激光开关，所以实验中消光比大约是  $10^6$ 。由于偏振方向转动  $90^\circ$ ，激光再次经过偏振分束器时会发生透射。透射的激光经过扩束器扩大光斑后由光纤准直透镜进入光纤传递到光纤合路器。经过光纤合路器合路后，激光通过光纤传输输入射到双色镜上。双色镜会反射波长小于  $590\text{ nm}$  的光，透射波长大于  $650\text{ nm}$  的光。因此  $532\text{-nm}$  和  $594\text{-nm}$  激光被双色镜反射，反射后经过镜头汇聚到金刚石样品中的 NV 色心。

后端光路收集 NV 色心辐射出的荧光光子。荧光先经过激光入射时经过的镜头。镜头是油浸物镜，使用前需在镜头上滴镜头油。这是因为没有镜头油时，荧光需要从金刚石到空气再到物镜，而空气的折射率很小，因此金刚石到空气的全反射角很大，以至大量光子无法出射。使用折射率大的镜头油可以有效提升荧光光子的收集效率。NV 色心辐射出的荧光光子会透射双色镜。接着是凸透镜，小孔，凸透镜组成的系统，可以阻挡来自 NV 色心以外的光。NV 色心以外的光源发出的光会在小孔之前或之后聚焦而被小孔阻挡。小孔出射的激光被凸透镜汇聚后到达滤波片，过滤掉 NV 色心在 ISC 过程中辐射出的波长长于  $1000\text{ nm}$  的荧光光子。最后是一个凸透镜把荧光光子汇聚到雪崩光电二极管 (Avalanche Photodiode, APD) 单光子探测器来统计荧光光子数。

### 3.3.3 微波射频系统

微波射频系统生成微波脉冲来操控 NV 电子自旋，生成射频脉冲来操控  $^{14}\text{N}$  核自旋。系统还控制微波射频脉冲与激光脉冲的时序。

在  $7500\text{ G}$  的沿 NV 主轴的磁场下，NV 电子自旋能级  $|0\rangle_e$  与  $| -1\rangle_e$  之间的共振频率高达  $18.15\text{ GHz}$ 。实验中通过生成频率  $1\text{ GHz}$  左右的可任意编辑微波信号，并使用频率上转换技术来实现对高频微波脉冲的产生。

频率上转换技术基于 IQ 调制，其中两路调制信号 I 与 Q 被用于调制一个高频的本振信号 LO。高频的本振信号 LO 来自于微波波源，其频率是  $\omega_0$ 。调制信号 I 和 Q 由任意波形发生器 (Arbitrary Wave Generator, AWG) 产生，它们的波形分别是：

$$\begin{aligned} s_I(t) &= I \cos(\omega_1 t + \phi_I) \\ s_Q(t) &= Q \cos(\omega_1 t + \phi_Q), \end{aligned} \quad (3.63)$$

理想情况下 IQ 混频器的输出是：

$$\begin{aligned}
 S(t) &= \frac{1}{2}[s_I(t) \cos(\omega t) + s_Q(t) \sin(\omega t)] \\
 &= \frac{1}{4}I \cos[(\omega_0 + \omega_1)t + \phi_I] + \frac{1}{4}I \cos[(\omega_0 - \omega_1)t - \phi_I] \\
 &\quad + \frac{1}{4}Q \sin[(\omega_0 + \omega_1)t + \phi_Q] + \frac{1}{4}Q \sin[(\omega_0 - \omega_1)t - \phi_Q].
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

选取合适的调制信号的参数  $I = Q$ ,  $\phi_I = 0$ ,  $\phi_Q = \pi/2$ , 输出信号是：

$$S(t) = \frac{1}{2}I \cos[(\omega_0 + \omega_1)t]. \tag{3.65}$$

IQ 混频器在 IQ 调制的过程中存在本振泄露, IQ 幅度不平衡以 IQ 相位误差等问题, 所以实际的输出主要包括三个频率的信号: 和频  $\omega_0 + \omega_1$ , 差频  $\omega_0 - \omega_1$  以及原频  $\omega_0$ 。实验中使用和频  $\omega_0 + \omega_1$  的微波脉冲操控 NV 电子自旋。实验需要调控调制信号的幅度与相位来优化 IQ 混频器输出的信号。对调制信号 I 和 Q 的幅度与相位的优化通过衰减器与相移器实现。

图3.19展示了产生, 调制与输运微波脉冲信号的线路。AWG 的 Out1 端口输出的微波脉冲经由一个功分分成两路。两路微波脉冲经由衰减器与移相器的调控输入 IQ 混频器的 I 端口与 Q 端口。微波波源生成本振信号 LO。本振信号 LO 与调制信号 I 和 Q 经由 IQ 混频器调制后的信号到达开关。开关的通断由 AWG 的 Mark1 端口输出的晶体管-晶体管逻辑 (Transistor-Transistor Logic, TTL) 电平信号控制。高电平时开关打开, 微波信号能通过, 低电平时开关断开, 微波信号不能通过。开关控制微波信号的通断产生一个脉冲式的微波信号。微波脉冲经由微波功放 THPA18G26G-43-43-AC 进行功率放大, 该微波功放工作带宽 18~26.5 GHz, 饱和输出功率达到 43 dBm。放大的微波脉冲进入双工器与射频脉冲合路。

用来操控  $^{14}\text{N}$  核自旋的射频脉冲的频率在 MHz 量级, 可以由 AWG 直接生成。图3.19展示了产生与传输射频脉冲信号的线路。AWG 的 Out2 端口输出的射频信号直接到达开关。开关的通断由 AWG 的 Mark2 端口输出的 TTL 信号控制。经过开关后的射频脉冲经由射频功放放大后进入双工器与微波脉冲合路。合路后微波射频脉冲传入到一个自制的共面波导中产生近场电磁信号操控 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋。共面波导的另一端连接  $50 \Omega$  的匹配吸收脉冲信号, 防止反射的脉冲信号对 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋操控的干扰。

实验中微波射频脉冲与激光脉冲的时序由 8 通道的脉冲发生器 (Pulse Blaster, PB) 控制, PB 的时间精度可以达到 4 ns。如图3.20所示, 实验开始时 PB 向 532-nm 激光光路中的 AOM 发送高电平信号产生一段 532-nm 激光脉冲来极化 NV 电子自旋。读出 NV 电荷态时, PB 向 594-nm 激光光路中的 AOM 发送高电平信号产生一段 594-nm 激光脉冲, 然后向数据采集系统发送高电平信号记

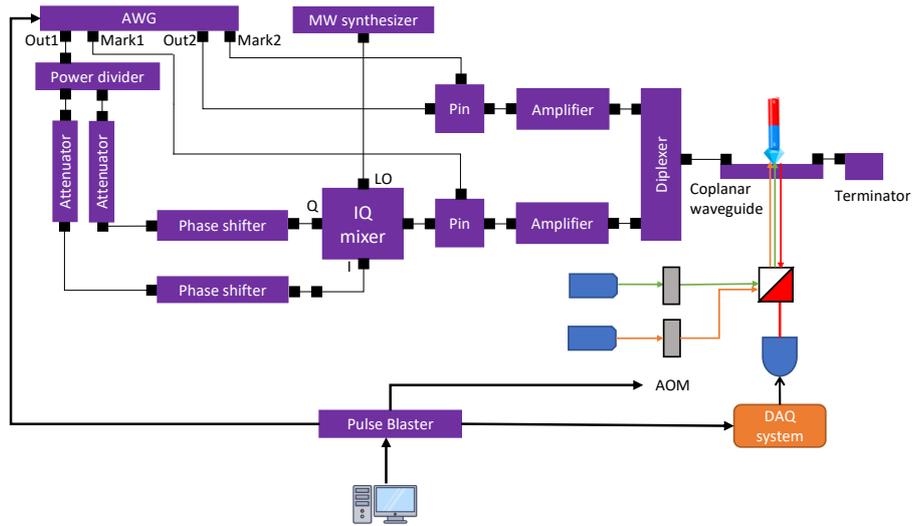


图 3.19 实验装置的微波射频系统

图注 微波射频系统可以产生，输运微波与射频脉冲信号，操控 NV 电子自旋与  $^{14}\text{N}$  核自旋。微波射频脉冲与激光脉冲的时序由台式计算机通过脉冲发生器控制，NV 色心光学读出过程中的数据采集系统也由台式计算机通过脉冲发生器控制。

录读出窗口内的 APD 光子计数来读出 NV 电荷态。对  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出时，PB 向 AWG，AOM 以及数据采集系统发送高电平信号。PB 向 AWG 发送高电平信号控制 AWG 输出编辑好的微波信号与 TTL 信号，从而控制微波脉冲的生成。PB 向 AOM 发送高电平信号产生一段 532-nm 激光脉冲。PB 向数据采集系统发送高电平信号记录读出窗口内的 APD 光子计数。对  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出后还需要再次读出 NV 电荷态，这是因为单次读出过程中的 532-nm 激光脉冲可能会改变 NV 电荷态。对  $^{14}\text{N}$  核自旋量子操控时，PB 向 AWG 发送高电平信号控制 AWG 输出编辑好的射频信号与 TTL 信号，从而控制射频脉冲的生成。对  $^{14}\text{N}$  核自旋量子操控结束后，再次对  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出。

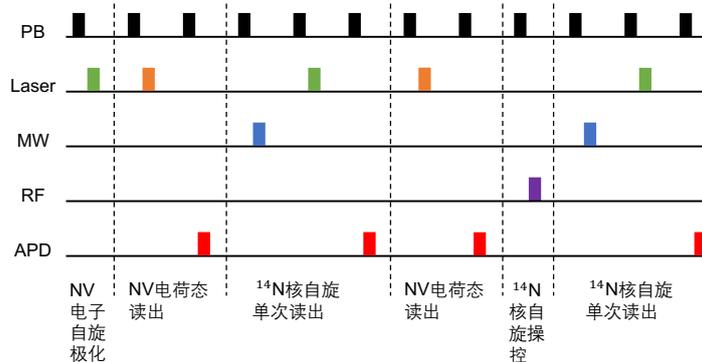


图 3.20 微波射频系统的控制时序图

图注 PB 向 AWG，AOM 和数据采集系统发送高电平信号可以生成微波射频脉冲，激光脉冲和读出 APD 光子计数。

### 3.4 本章小结

本章 3.1 节介绍了 NV 色心的基础性质以及对 NV 色心  $^{14}\text{N}$  核自旋单次读出的技术这些实验背景知识。接着 3.2 节针对量子涨落定理的实验验证，分析了对测量高保真度与非破坏性的要求，并讨论了如何满足这个要求，特别地，我们使用了量子优化控制的方法将保真度优化到 0.98。3.3 节讨论了基于 NV 色心的量子热力学实验研究装置的搭建。本章基于 NV 色心单自旋体系发展了高保真度量量子非破坏性测量，为本篇博士学位论文开展的量子热力学实验研究工作打下了基础。

## 第 4 章 Crooks 涨落定理在单自旋体系中的实验验证

本章介绍在单自旋体系中对 Crooks 涨落定理的检验。在量子领域内，检验 Crooks 涨落定理面临的一项主要挑战是量子功分布的测量。目前使用两点测量方案严格检验 Crooks 涨落定理的实验研究依然缺乏。在基于 NV 色心平台的量子热力学实验装置上，我们实现了对  $^{14}\text{N}$  核自旋的高保真度量量子非破坏测量。在此基础上，我们使用两点测量方案测量了正向与反向过程中的量子功分布并检验了 Crooks 涨落定理。本章具体包括：4.1 节介绍在量子系统中检验涨落定理的研究背景，4.2 节介绍在量子系统中测量功分布检验涨落定理的方法，4.3 节介绍实现两点测量方案测量功分布的方法并展示对 Crooks 涨落定理实验检验的结果，4.4 节是本章小节。

### 4.1 量子涨落定理实验研究背景

Crooks 涨落定理<sup>[27]</sup>研究正向过程及其时间反演的反向过程中功分布与系统平衡态自由能变化之间的关系，量子 Crooks 涨落定理则是 Crooks 涨落定理在量子领域中的拓展。研究量子涨落定理有助于深入理解量子功与量子热的概念。目前量子涨落定理的实验研究面临诸多挑战，其中之一就是如何测量量子功与量子热这些与过程有关的热力学量。在量子领域中，功不能表示成厄米算符的形式，不是一个可观测量<sup>[53]</sup>。对于复杂的开放量子系统的量子过程，量子功与量子热可以同时存在，此时区分量子功与量子热是一个很有挑战性的问题。目前人们在较为简单的孤立量子系统的么正过程中研究量子功取得了一些实验成果。Batalhão et al.<sup>[58]</sup>在液态核磁共振实验平台上实现了对 Jarzynski 等式与 Crooks 涨落定理的验证，不过研究中使用的是系综核自旋而非单个核自旋量子比特。他们用一种类似拉姆齐干涉的方案来测量量子功分布的特征函数，然后再通过对特征函数做逆傅立叶变换来提取量子功分布。使用这种间接的方法来得到高精度的量子功分布需要大量的采样特征函数。此方法不能直接有效地测量量子功分布。An et al.<sup>[59]</sup>在离子阱系统中实现对声子数的投影测量并验证了 Jarzynski 等式。该工作实虽然现了能量的投影测量，但是在实验中测量后的声子数态会被破坏，所以他们使用了一种预采样的方法来重构量子功分布。预采样法把对量子功分布的测量分为两个独立的步骤：对初态能级布居度的测量和对过程中的能级转移概率的测量。虽然这种方法可以回避对测量非破坏性的要求，但是其是一种模拟量子功分布的方法，不是一个严格测量量子功分布的方法。一个严格测量量子功分布的方法是两点测量方案<sup>[13-14]</sup>。使用两点测量方案检验量子涨落定理要

求实现高保真度量量子非破坏测量<sup>[19,54]</sup>。

## 4.2 孤立量子系统中测量量子功分布的方法

在研究孤立量子系统在么正过程的量子功中，人们提出了一些测量量子功分布检验量子涨落定理的方法。这一节我们介绍这些方法。

### 4.2.1 干涉法测量量子功分布

2013年，Dorner et al.<sup>[55]</sup>与Mazzola et al.<sup>[56]</sup>各自独立地提出一种类似拉姆齐干涉的方法得到量子功分布。这种干涉法避免了对高保真度量量子非破坏测量的需求。接下来介绍这种干涉法测量量子功分布。

干涉法引入一个辅助量子比特，把系统在量子过程中的功编码到辅助比特上。测量辅助比特可以得到系统量子功分布的特征函数。量子功分布的特征函数是量子功分布  $P(W)$  的傅立叶变换，它的数学形式为：

$$\chi(\mu) = \int P(W) e^{i\mu W} dW = \sum_{n,\tilde{m}} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau e^{i\mu(\tilde{E}_m - E_n)}. \quad (4.1)$$

对特征函数做逆傅立叶变换可以得到量子功分布。特征函数由如图4.1所示的量子线路测得。这个量子线路的实现分为两步。首先在辅助比特上施加一个 Hadamard 门，其表示为：

$$H_{\text{Had}} = \frac{\sigma_z + \sigma_x}{\sqrt{2}}, \quad (4.2)$$

其中  $\sigma_z$  和  $\sigma_x$  是辅助比特的泡利矩阵。然后将一个演化算符作用在辅助比特和系统比特上，演化算符表示为：

$$M(\mu) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mu H(\tau)} \mathcal{U}(\tau) \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \mathcal{U}(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar}\mu H(0)} \otimes |\downarrow\rangle\langle\downarrow|, \quad (4.3)$$

其中  $\mathcal{U}(\tau)$  是系统经历哈密顿量切换过程  $H(0) \rightarrow H(\tau)$  的演化算符。量子线路的初态是系统初态  $\rho_S$  与辅助比特极化态  $\rho_A$  的直积态：

$$\rho = \rho_S \otimes \rho_A = \sum_n p_n^0 |E_n\rangle\langle E_n| \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow|, \quad (4.4)$$

其中系统初态的密度矩阵  $\rho_S = \sum_n p_n^0 |E_n\rangle\langle E_n|$  是一个在  $H(0)$  的能量本征基底下的对角矩阵，辅助比特初态是极化态  $\rho_A = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ 。量子线路的末态是：

$$\begin{aligned} \rho' &= M(\mu) H_{\text{Had}} \rho H_{\text{Had}} M^\dagger(\mu) \\ &= \sum_m p_n^0 e^{-i\mu H(\tau)} \mathcal{U}(\tau) (|E_n\rangle \otimes |\uparrow\rangle) (\langle\uparrow| \otimes \langle E_n|) \mathcal{U}^\dagger(\tau) e^{i\mu H(\tau)} \\ &\quad + \sum_m p_n^0 \mathcal{U}(\tau) e^{-i\mu H(0)} (|E_n\rangle \otimes |\downarrow\rangle) (\langle\downarrow| \otimes \langle E_n|) e^{i\mu H(0)} \mathcal{U}^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (4.5)$$

辅助比特的末态可以由量子线路的末态密度矩阵  $\rho'$  对系统自由度求偏迹得到的约化密度矩阵描述:

$$\begin{aligned}\rho'_A &= \text{Tr}_S(\rho') \\ &= \frac{I}{2} + \frac{1}{2} \sum_{n,\tilde{m}} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \cos[\mu(\tilde{E}_m - E_n)] \sigma_x + \frac{1}{2} \sum_{n,\tilde{m}} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \sin[\mu(\tilde{E}_m - E_n)] \sigma_y,\end{aligned}\quad (4.6)$$

其中  $I$  是辅助比特的单位矩阵。测量末态辅助比特的  $\langle \sigma_x \rangle$  与  $\langle \sigma_y \rangle$  能得到特征函数  $\chi(\mu)$  的实部与虚部:

$$\begin{cases} \text{Re}[\chi(\mu)] = 2\langle \sigma_x \rangle, \\ \text{Im}[\chi(\mu)] = 2\langle \sigma_y \rangle. \end{cases}\quad (4.7)$$

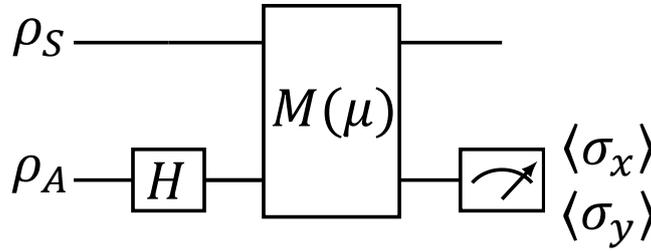


图 4.1 干涉法测量特征函数

图注 系统比特初态是在  $H(0)$  的能量本征基底下的对角矩阵, 辅助比特初态是极化态  $\rho_A = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ 。测量经过图中量子线路的末态辅助比特的  $\langle \sigma_x \rangle$  与  $\langle \sigma_y \rangle$  可以得到特征函数  $\chi(\mu)$  的实部与虚部。

2014 年, Batalhão et al.<sup>[58]</sup> 使用干涉法在液态核磁共振实验平台上测量了量子功分布。他们使用  $^1\text{H}$  核自旋作为辅助比特测量  $^{13}\text{C}$  核自旋在正向与反向过程中的量子功分布的特征函数来提取量子功分布, 结果如图 4.2 所示。图中横轴是正比于参数  $\mu$  的特征时间, 蓝色的点是  $\langle \sigma_x \rangle$  的实验点, 红色的点是  $\langle \sigma_y \rangle$  的实验点, 实线是对实验点做傅立叶拟合的结果。使用这种方法得到足够精确的  $P(W)$  需要对  $\chi(\mu)$  做充足的采样。这种干涉法测量的优势是可以避免对系统能量的投影测量。它的代价是需要大量的执行不同参数  $\mu$  对应的量子线路来充足采样  $\chi(\mu)$ , 因此不能直接有效地得到量子功分布。

#### 4.2.2 预采样法测量量子功分布

在量子力学实验研究中, 实现投影测量一直是一个重要目标。投影测量可以通过高保真度量量子非破坏测量来实现。随着实验技术的不断进步, 实现对量子态的高保真度读出已经变得可行。然而实现读出过程的非破坏性仍然是一个具有挑战性的任务。基于两点测量方案的量子功分布测量要求在量子系统演化的起始和结束时对系统进行能量本征基底下的投影测量。如果放宽对投影测量非破

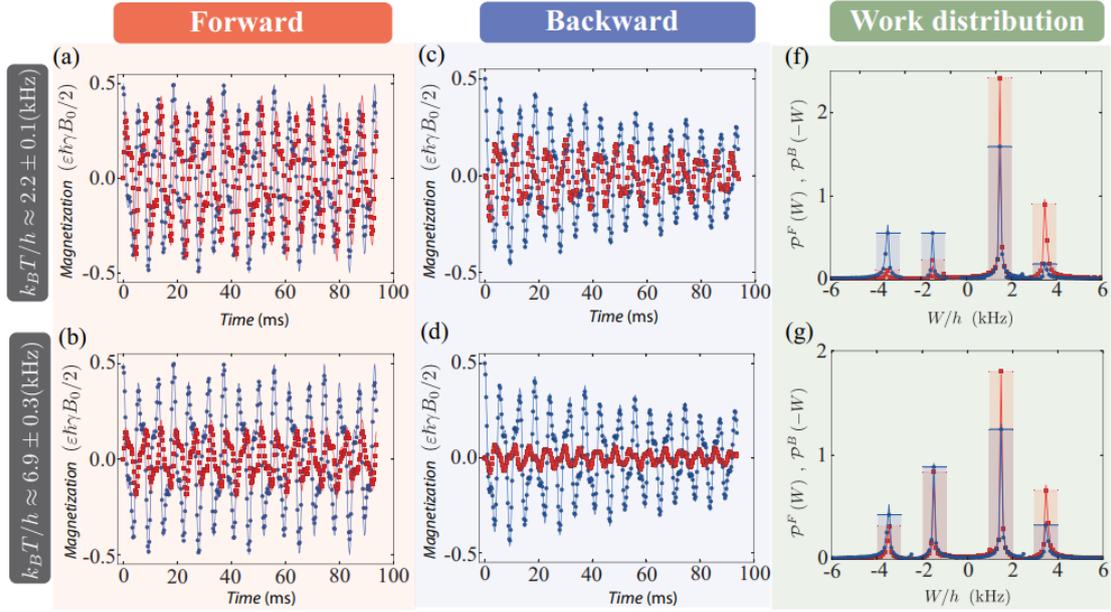


图 4.2 干涉法提取量子功分布

图注 (a-b): 不同的有效温度下, 系统经历正向过程, 测量辅助比特末态  $\langle \sigma_x \rangle$  与  $\langle \sigma_y \rangle$  的实验结果。(c-d): 不同的有效温度下, 系统经历反向过程, 测量辅助比特末态  $\langle \sigma_x \rangle$  与  $\langle \sigma_y \rangle$  的实验结果。(e-f): 不同有效温度下, 系统在正向与反向过程中的量子功分布。图片来自文献 Batalhão et al.<sup>[58]</sup>。

坏性的要求, 量子功分布也可以通过一种预采样的方法得到。

预采样法分别独立地得到初态能级布居度与过程中能级转移概率, 再重构过程中的量子功分布。把系统制备在初始热平衡态上, 对其做能量本征基底下的投影测量可以得到初始热平衡态的能级布居度  $p_n^0$ 。把系统制备在初始哈密顿量的某个本征态上, 比如  $|E_n\rangle$ , 然后使其经历一个  $H(0) \rightarrow H(\tau)$  的哈密顿量切换过程, 再对过程末态在切换后的哈密顿量的能量本征基底做投影测量, 就可以得到演化过程中从  $|E_n\rangle$  到  $|\tilde{E}_m\rangle$  的能级转移概率  $p_{\tilde{m}|n}$ 。在这个过程中, 系统的量子功分布为:

$$P(W) = \sum_{n, \tilde{m}} p_n^0 p_{\tilde{m}|n} \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)]. \quad (4.8)$$

预采样法把对量子功分布的直接测量分为了测量初态能级布居度  $p_n^0$  以及过程中的能级转移概率  $p_{\tilde{m}|n}$  两步, 它是于一种模拟量子功分布的方法而不是对量子功分布的严格测量。

2015 年, An et al.<sup>[59]</sup> 使用离子阱中  $^{171}\text{Yb}^+$  离子实现了投影测量。离子阱系统中的量子测量包括对离子内态的测量以及对离子运动态, 即离子在简谐振动中激发声子的声子数态的测量。离子内态可以通过探测与态有关的荧光光子信号来测量。 $^{171}\text{Yb}^+$  离子基态超精细分裂的两个态:  $|^2S^{1/2}, F=0, m_F=0\rangle$  和  $|^2S^{1/2}, F=1, m_F=0\rangle$  可以选为离子内态希尔伯特空间的基底。为了方便介绍,

这里把  $|^2S^{1/2}, F=0, m_F=0\rangle$  态记为  $|\downarrow\rangle$  态,  $|^2S^{1/2}, F=1, m_F=0\rangle$  态记为  $|\uparrow\rangle$  态。施加共振激光驱动  $|^2S^{1/2}, F=1\rangle$  态与  $|^2P^{1/2}, F=0\rangle$  态然后统计荧光光子数可以实现对  $^{171}\text{Yb}^+$  离子内态的测量。如果离子内态在  $|\downarrow\rangle$  态上, 则几乎没有荧光光子信号, 而如果离子内态在  $|\uparrow\rangle$  态上, 则可以探测到荧光光子信号。把声子数态映射到离子内态上再测量离子内态可以实现对声子数态的测量。如图4.3所示, 声子数态的投影测量通过重复声子减除过程和对离子内态的测量来实现。首先离子内态被极化在  $|\downarrow\rangle$  态上。假设初态声子数态是  $|n\rangle$ , 此时离子阱系统的态是离子内态与声子数态的一个直积态  $|\downarrow, n\rangle$ 。如果声子数态不在基态上, 即  $n \neq 0$ , 驱动态  $|\downarrow, n\rangle$  与  $|\uparrow, n\rangle$  之间的跃迁再驱动态  $|\uparrow, n\rangle$  与  $|\downarrow, n-1\rangle$  之间的跃迁, 可以把  $|\downarrow, n\rangle$  上的布居度转移到  $|\downarrow, n-1\rangle$  上, 这个过程被称为声子减除过程。然后读出离子内态, 因为声子数态的初态不在基态上, 此时离子内态是  $|\downarrow\rangle$  态, 因此探测不到荧光光子信号。重复声子减除过程以及对离子内态的读出, 直到声子数态到达其基态, 此时离子阱系统的态是  $|\downarrow, 0\rangle$ 。此时离子阱系统再经历声子减除过程只会到达态  $|\uparrow, 0\rangle$  上, 这是因为声子数态已经在基态上, 声子数无法再降低。接着读出离子内态, 此时离子内态是  $|\uparrow\rangle$  态, 可以探测到荧光光子信号。如果初态声子数态是  $|n\rangle$ , 则需要  $n+1$  次声子减除过程然后读出读出离子内态才可以探测到荧光光子信号。通过这种方式, 声子数态可以被读出。不过读出后的声子数态会回到基态上, 因此还需要根据读出结果重新制备初态声子数态  $|n\rangle$  才能完成对声子数态的投影测量。

在实验验证量子 Jarzynski 等式的工作中, 由于  $^{171}\text{Yb}^+$  离子的声子数态在读出后会被破坏, 想要完整地实现对声子数态的投影测量还需要根据读出的结果重新制备声子数态。为了简化问题, An et al. 在实验中把测量初始热平衡态的声子数态与量子过程中声子数态的变化分为两个实验脉冲序列。在其中一个实验脉冲序列中, 他们制备了一个热平衡态, 然后在声子数态基底上测量热平衡态, 统计测量结果的概率, 得到了初态热平衡态声子数的分布概率  $p_m^0$ 。在另一个实验脉冲序列中, 他们制备了不同的初态声子数态, 并使其经历量子过程, 过程中声子数态可以发生变化, 过程结束后测量末态声子数态可以得到过程中声子数的转移概率  $p_{n|m}$ 。过程中声子数变化的分布为:

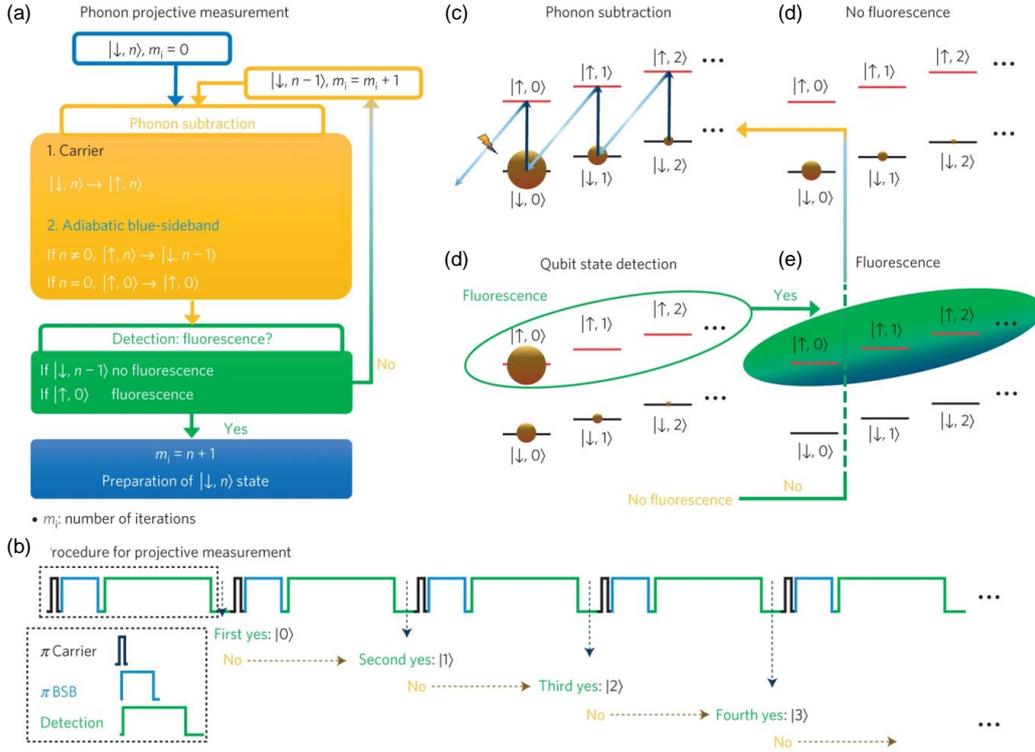
$$P(\delta n) = \sum_{n,m} p_n^0 p_{m|n} \delta(m - n - \delta n). \quad (4.9)$$

过程中量子功与声子数变化的关系为:

$$W = \hbar\omega\delta n, \quad (4.10)$$

其中  $\omega$  是声子能量。过程中量子功分布为:

$$P(W) = \sum_{n,m} p_n^0 p_{m|n} \delta[W - \hbar\omega(m - n)]. \quad (4.11)$$


 图 4.3 对  $^{171}\text{Yb}^+$  离子声子数态的投影测量

图注 (a): 投影测量流程图。初态声子数态是  $|n\rangle$  时要经历  $n + 1$  次声子减除过程才能探测到荧光信号。(b): 投影测量实验脉冲序列。脉冲  $\pi$  Carrier 实现声子数不变, 不同离子内态之间的跃迁, 脉冲  $\pi$  BSB 实现离子内态  $|\uparrow\rangle$  到  $|\downarrow\rangle$  的跃迁并且声子数减一。(c): 声子数减除过程中如果声子数态不在基态, 声子数减一。(d): 声子数减除过程后测量离子内态。测量结果有探测到荧光信号 (e) 与没有探测到荧光光子信号 (f) 两种可能。声子数态回到基态, 离子内态是  $|\uparrow\rangle$  时可以探测到荧光信号。而声子数态不在基态, 离子内态是  $|\downarrow\rangle$  时探测不到荧光信号, 此时要继续声子数减除过程。图片来自文献 An et al.<sup>[59]</sup>。

### 4.2.3 两点测量方案测量量子功分布

两点测量方案是一个标准的测量量子功分布的方案。这一小节以检验 Crooks 涨落定理为例来说明两点测量方案如何测量量子过程中的功分布。

图4.4是两点测量方案测量正向与反向过程中的量子功分布的示意图。子图 (a) 展示了两点测量方案测量正向过程中的量子功分布。系统初态是逆温度  $\beta$  下  $H(0)$  的热平衡态: 首先系统被制备在逆温度  $\beta$  下  $H(0)$  的热平衡态上:

$$\rho_{\text{thm}}^0 = \frac{e^{-\beta H(0)}}{\mathcal{Z}^0}. \quad (4.12)$$

在正向过程中, 系统哈密顿量从  $H(0)$  切换到  $H(\tau)$ 。两点测量方案得到正向过程中量子功分布是:

$$P^F(W) = \sum_{\tilde{m}, n} p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau \delta(W - W_{\tilde{m}n}), \quad (4.13)$$

其中  $p_n^0$  是第一次投影测量给出的正向过程中的初态能级布居度,  $p_{\tilde{m}|n}^\tau$  是两次投

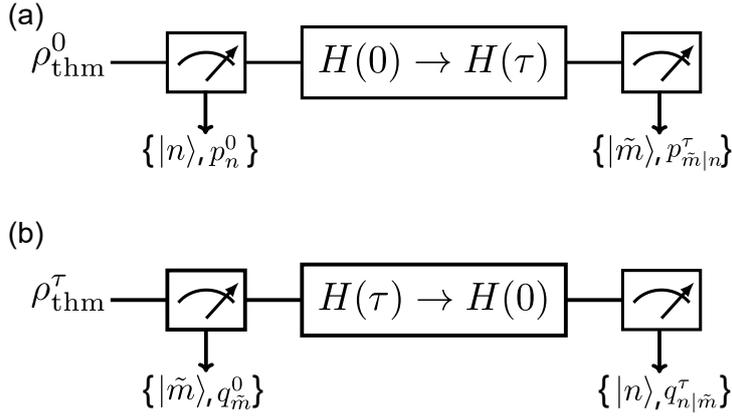


图 4.4 两点测量方案测量正向与反向过程中的量子功

图注 (a): 正向过程中量子功分布的测量。 $\rho_{\text{thm}}^0$  是逆温度  $\beta$  下  $H(0)$  的热平衡态。第一次和第二次投影测量的基底分别是  $H(0)$  和  $H(\tau)$  的能量本征基底。(b): 反向过程中量子功分布的测量。 $\rho_{\text{thm}}^\tau$  是逆温度  $\beta$  下  $H(\tau)$  的热平衡态。第一次和第二次投影测量的基底分别是  $H(\tau)$  和  $H(0)$  的能量本征基底。

影测量给出的正向过程中的能级转移概率,  $W_{\tilde{m}n} = E_{\tilde{m}}^\tau - E_n^0$  是两次投影测量给出的正向过程中的量子功。子图 (b) 展示了两点测量方案测量反向过程中的量子功分布。系统初态是逆温度  $\beta$  下  $H(\tau)$  的热平衡态:

$$\rho_{\text{thm}}^\tau = \frac{e^{-\beta H(\tau)}}{Z^\tau}. \quad (4.14)$$

在反向过程中, 系统哈密顿量从  $H(\tau)$  切换到  $H(0)$ 。两点测量方案得到反向过程中量子功分布是:

$$P^B(W) = \sum_{m,n} q_{\tilde{m}}^0 q_{n|\tilde{m}}^\tau \delta(W - W_{n\tilde{m}}) \quad (4.15)$$

其中  $q_{\tilde{m}}^0$  是第一次投影测量给出的反向过程中的初态能级布居度,  $q_{n|\tilde{m}}^\tau$  是两次投影测量给出的反向过程中的能级转移概率,  $W_{n\tilde{m}} = E_n^0 - E_{\tilde{m}}^\tau$  是两次投影测量给出的反向过程中的量子功。

实验中两点测量方案中在系统演化前与结束后对系统在能量本征基底下的投影测量通过高保真度量量子非破坏测量来实现。联合统计第一次与第二次高保真度量量子非破坏测量的结果可以直接得到联合概率  $p_{n\tilde{m}} = p_n^0 p_{\tilde{m}|n}^\tau$ , 从而得到量子功分布。

### 4.3 在 NV 色心中检验 Crooks 涨落定理

上一节介绍了几种量子功分布的测量方法, 其中干涉法与预采样法已经被用于实验检验 Crooks 涨落定理。然而严格实施两点测量方案来检验 Crooks 涨落定理的实验研究依然缺乏。这一节将讨论如何实施两点测量方案, 并展示我们使用该方案测量系统在正向与反向过程中的量子功分布以检验 Crooks 涨落定理的

实验结果。

### 4.3.1 两点测量方案检验 Crooks 涨落定理

#### 1. 正向与反向过程的哈密顿量模型

Crooks 涨落定理把正向与反向过程的功分布联系在一起。实验中选取的正向与反向过程的含时哈密顿量的形式如下：

$$\begin{cases} H^F(t) = 2\pi\hbar[Z(t)S_z + X(t)S_x], \\ H^B(t) = 2\pi\hbar[Z(\tau - t)S_z + X(\tau - t)S_x], \end{cases} \quad (4.16)$$

其中  $Z = 2 \text{ kHz}$  是固定的能级劈裂大小， $X(t) = 5[1 - \cos(\pi t/\tau)]/2 \text{ kHz}$  是含时变化的能级耦合强度。

实验中选取 NV 电子自旋  $m_s = 0$  的子空间中  $^{14}\text{N}$  核自旋的两个能级  $|5\rangle, |6\rangle$  组成量子比特的  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  态，自旋算符的约定方式和第三章一致。射频脉冲的参数设为：

$$\begin{cases} \omega(t) = 2\pi \left( -P + \omega_n - \frac{\int_0^t Z(t')dt'}{t} \right), \\ \Omega(t) = X(t), \\ \phi = 0, \end{cases} \quad (4.17)$$

就可以实现含时哈密顿量模型  $H^F(t)$ 。

#### 2. 实验脉冲序列

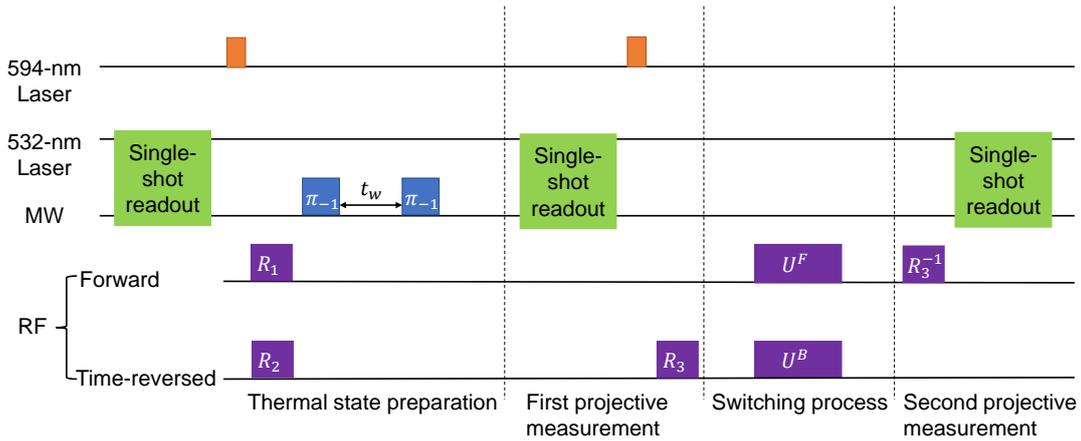


图 4.5 检验 Crooks 涨落定理的实验脉冲序列

图注 实施两点测量方案测量正向与反向过程中量子功的分布的实验脉冲序列。测量得到的量子功分布可以用来检验 Crooks 涨落定理。

图4.5展示了正向与反向过程的实验脉冲序列，包括制备热平衡态，第一次投影测量，哈密顿量切换过程与第二次投影测量四个步骤。以正向过程为例，首先是热平衡态的制备。制备热平衡态首先需要把  $^{14}\text{N}$  核自旋比特极化。

对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出以及后选择读出结果  $m_I = -1$  的  $^{14}\text{N}$  核自旋可以把自旋比特极化在  $|\downarrow\rangle$  态上。单次读出中施加的 532-nm 激光脉冲会导致 NV 色心在两种不同的电荷态  $\text{NV}^-$  与  $\text{NV}^0$  中相互转化<sup>[180-181]</sup>，所以还需要施加 594-nm 激光脉冲来读出 NV 色心电荷态并后选择  $\text{NV}^-$  电荷态。 $^{14}\text{N}$  核自旋比特被极化后，通过转动操作以及退相位过程可以把其制备在初始哈密顿量的热平衡态上。正向过程哈密顿量模型的初始哈密顿量  $H^F(0)$  的基态与激发态能量本征态分别是  $|E_0(0)\rangle = |\downarrow\rangle$  与  $|E_1(0)\rangle = |\uparrow\rangle$ 。实验中施加一段共振射频脉冲实现转动操作  $R_1 = R_y \left[ 2 \arctan \left( \sqrt{P_{\text{thm}}^1} / \sqrt{P_{\text{thm}}^0} \right) \right]$  可以把极化后的  $^{14}\text{N}$  核自旋比特制备到叠加态  $\sqrt{P_{\text{thm}}^0} |E_0(0)\rangle + \sqrt{P_{\text{thm}}^1} |E_1(0)\rangle$  上。 $P_{\text{thm}}^0$  和  $P_{\text{thm}}^1$  是与正向过程初始哈密顿量以及逆温度  $\beta$  有关的热平衡态布居度，满足关系  $P_{\text{thm}}^0 / P_{\text{thm}}^1 = e^{-\beta(E_0 - E_1)}$ ，其中  $E_0$  与  $E_1$  是  $H^F(0)$  的基态与激发态的本征能量。为了制备热平衡态  $\rho_{\text{thm}}^0 = P_{\text{thm}}^0 |E_0(0)\rangle \langle E_0(0)| + P_{\text{thm}}^1 |E_1(0)\rangle \langle E_1(0)|$ ，还需要让叠加态  $\sqrt{P_{\text{thm}}^0} |E_0(0)\rangle + \sqrt{P_{\text{thm}}^1} |E_1(0)\rangle$  经过一个退相位过程。 $^{14}\text{N}$  核自旋的退相位时间  $T_{2,n}^*$  很长，是毫秒量级。因此热平衡态  $\rho_{\text{thm}}^0$  的制备通过制备  $^{14}\text{N}$  核自旋与 NV 电子自旋的纠缠态然后经过 NV 电子自旋的退相位过程来实现。如图4.6所示，实验测得 NV 电子自旋的退相位时间  $T_{2,e}^*$  较短，其值为  $T_{2,e}^* = 0.7(1) \mu\text{s}$ 。为了排除  $^{14}\text{N}$  核自旋对 NV 电子自旋退相位时间的影响，实验中把  $^{14}\text{N}$  核自旋极化到  $m_I = -1$  来测量 NV 电子自旋的  $T_{2,e}^*$ 。10  $\mu\text{s}$  的时间足以使 NV 色心电子自旋几乎完全退相干。因此实验中施加两段间隔时间  $t_w = 10 \mu\text{s}$  的选择性微波脉冲  $\pi_{-1}$  就可以实现热平衡态的制备。这里  $\pi_{-1}$  脉冲与第三章中所介绍的一致，其作用是选择性地翻转  $^{14}\text{N}$  核自旋  $m_I = -1$  时的 NV 电子自旋比特。完成了热平衡态的制备后做第一次投影测量。因为初始哈密顿量  $H^F(0)$  的能量本征基底与单次读出的基底相同，正向过程的第一次投影测量可以由单次读出直接实现。第一次投影测量发现  $^{14}\text{N}$  核自旋在  $H^F(0)$  的能量本征态  $|E_n(0)\rangle$  上的概率是  $p_n = \text{Tr}[\rho_{\text{thm}}^0 |E_n(0)\rangle \langle E_n(0)|]$ ，对应的本征能量是  $E_n$ 。接着  $^{14}\text{N}$  核自旋从投影后的态  $|E_n(0)\rangle$  开始演化，经历正向的哈密顿量切换过程，正向过程的演化算符记为  $U_F(\tau)$ 。 $^{14}\text{N}$  核自旋演化的末态为  $\rho_n^\tau = U_F(\tau) |E_n(0)\rangle \langle E_n(0)| U_F^\dagger(\tau)$ 。演化结束后对末态做第二次投影测量。正向过程结束时的末态哈密顿量  $H^F(\tau)$  的能量本征基底与单次读出的基底不同，在单次读出前需要施加射频脉冲  $R_3^{-1} = R_y^{-1}[\arctan(5/2)]$  把  $^{14}\text{N}$  核自旋从  $H^F(\tau)$  的能量本征基底转到单次读出的基底上。第二次投影测量发现  $^{14}\text{N}$  核自旋在  $H^F(\tau)$  的能量本征态  $|E_m(\tau)\rangle$  上的概率是  $p_{\tilde{m}|n} = \text{Tr}[\rho_n^\tau |E_m(\tau)\rangle \langle E_m(\tau)|]$ ，对应的本征能量是  $\tilde{E}_m$ 。概率  $p_{\tilde{m}|n}$  与第一次投影测量得到的正向过程的初态  $|n(0)\rangle$  有关。反向过程的实验脉冲序列与正向过程类似， $R_2$  为反向过程中制备热平衡态过程中的共振射频脉冲， $U_B(\tau)$  为反向过程的演化算符。需要注意的是反向过程的初始哈密

顿量  $H^B(0)$  的能量本征基底与单次读出的基底不同，所以单次读出后需要加一段射频脉冲  $R_3 = R_y[\arctan(5/2)]$  把  $^{14}\text{N}$  核自旋从单次读出的基底上转到  $H^B(0)$  的能量本征基底，而反向过程的末态哈密顿量  $H^B(\tau)$  的能量本征基底与单次读出的基底相同，所以可以用单次读出直接实现能量本征基底下的投影测量。

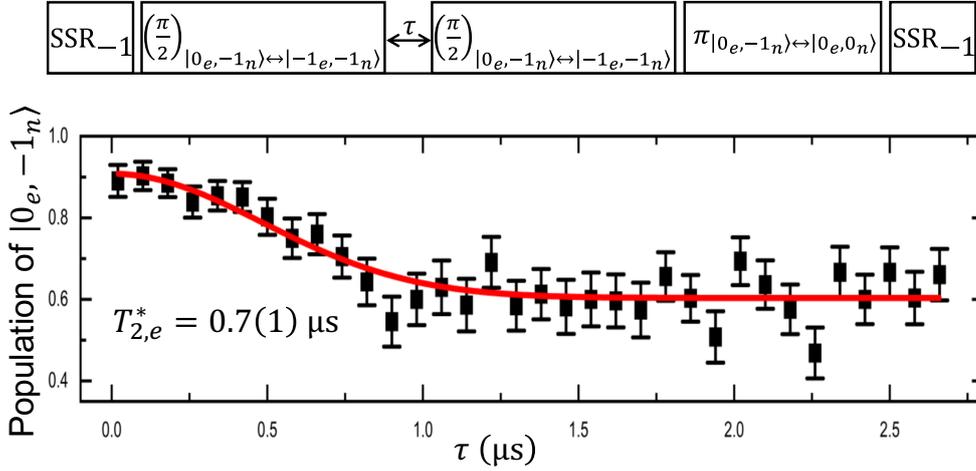


图 4.6 NV 色心电子自旋的退相位时间  $T_2^*$

**图注** 拉姆齐序列测量 NV 色心电子自旋的退相位时间。考虑到 NV 色心电子自旋退相位过程的主要噪声是准静态的高斯噪声。这里使用  $y = y_0 + A * e^{-(\tau/T_{2,e}^*)^2}$  来拟合电子自旋的退相位时间，拟合结果为  $T_{2,e}^* = 0.7(1) \mu\text{s}$

为了收集实验数据，正向和反向过程的实验脉冲序列均执行了 16000 次。然而并非所有实验脉冲序列的结果都可用。这是因为需要从中筛选出那些极化在  $|\downarrow\rangle$  态的  $^{14}\text{N}$  核自旋比特且 NV 色心电荷态为  $\text{NV}^-$  的实验脉冲序列。实验中成功筛选出  $^{14}\text{N}$  核自旋极化在  $|\downarrow\rangle$  态的比例约为 32%，而 NV 色心电荷态为  $\text{NV}^-$  的筛选成功率大约为 41%。实验脉冲序列中一共有两次对 NV 色心电荷态的筛选，因此总的筛选成功率大概是 5.4%。联合统计这些数据中两次投影测量的结果，一共有四种不同的量子功的取值。统计四种结果出现的频率可以得到正向与反向过程中的量子功分布。

### 4.3.2 在不同绝热程度条件下 Crooks 涨落定理的实验验证

为了检验 Crooks 涨落定理  $P^F(W)/P^B(W) = e^{\beta(W-\Delta F)}$ ，需要把等式的左边  $P^F(W)/P^B(W)$  与右边  $e^{\beta(W-\Delta F)}$  进行比较。计算这两个项的差值可以得到：

$$\Delta = \frac{P^F(W)}{P^B(-W)} - e^{\beta(W-\Delta F)}. \quad (4.18)$$

Crooks 涨落定理成立要求对于所有的量子功  $W$ ，计算出的  $\Delta$  与理论上预期的零值相符合。

选取一个固定的逆温度参数  $\beta$  制备正向与反向过程的初始热平衡态，然后改变正向与反向哈密顿量切换过程的时长，时长  $\tau$  的取值从  $25 \mu\text{s}$  到  $300 \mu\text{s}$ 。切换过程的时长越长，哈密顿量切换的速度越慢，过程越趋近绝热。过程的绝热程度由绝热参数  $\Gamma$  来量化：

$$\Gamma = \max_{t \in [0, \tau]} \frac{\hbar |\langle E_0(t) | \partial H(t) / \partial t | E_1(t) \rangle|}{[E_0(t) - E_1(t)]^2}, \quad (4.19)$$

其中  $|E_0(t)\rangle$  和  $|E_1(t)\rangle$  是  $H(t)$  的基态与激发态能级， $E_0(t)$  和  $E_1(t)$  是对应的本征能量。 $\Gamma$  越小，过程越趋于绝热，当  $\Gamma \ll 1$  时，过程可以被认为是一个绝热过程。实验中随切换时长  $\tau$  从  $25 \mu\text{s}$  到  $300 \mu\text{s}$ ，切换过程的绝热参数  $\Gamma$  从 3.6 降到 0.3。切换时长  $\tau = 25 \mu\text{s}$  的过程是一个快速的过程，而切换时长  $\tau = 300 \mu\text{s}$  的过程是一个接近绝热的过程。

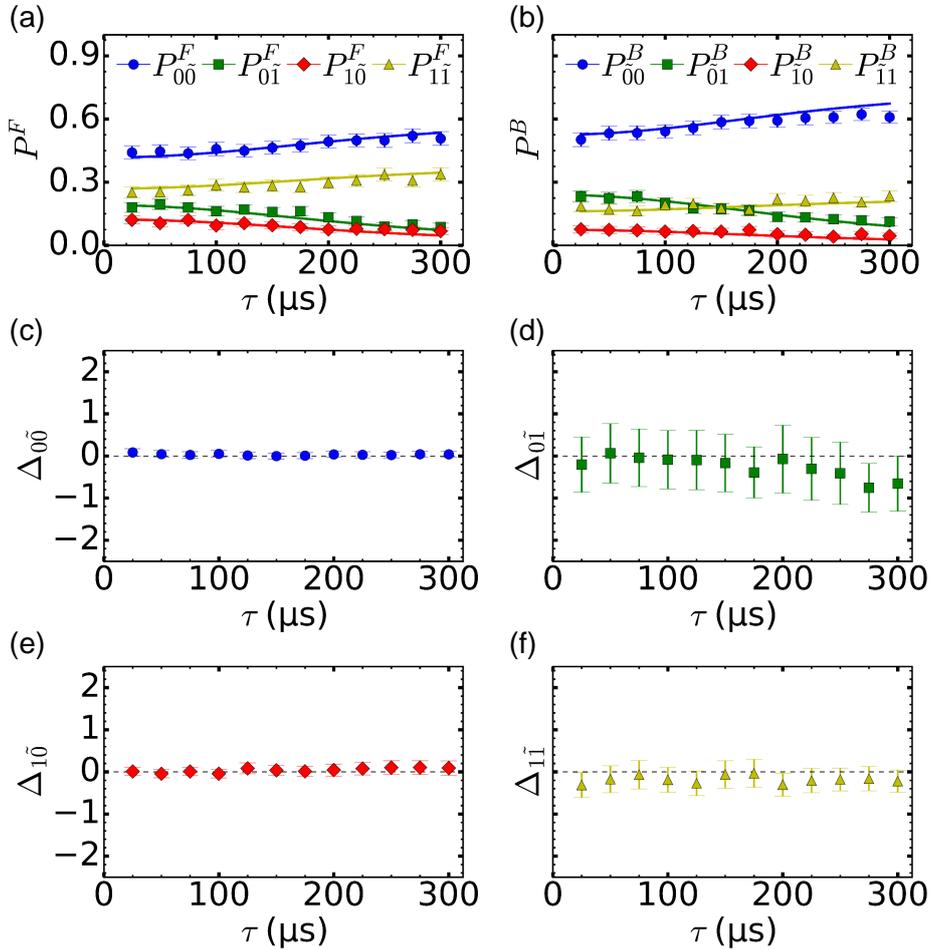


图 4.7 不同绝热程度条件下检验 Crooks 涨落定理

图注 (a): 正向过程做功路径概率分布与过程时长  $\tau$  之间的关系。(b): 反向过程做功路径概率分布与过程时长  $\tau$  之间的关系。(c-f): 在不同时长  $\tau$  下 Crooks 涨落定理的检验结果。带误差棒的数据点是  $\Delta_{ij} = P_{ij}^F(W) / P_{ji}^B(-W) - e^{\beta(W_{ij} - \Delta F)}$

如图 4.7 所示是在不同绝热程度条件下检验 Crooks 涨落定理的结果。子图 (a) 和 (b) 分别展示正向与反向过程的不同做功路径的概率与过程时长的关系。子图

(a) 中  $P_{ij}^F$  是正向过程中做功路径  $|E_i(0)\rangle \rightarrow |E_j(\tau)\rangle$  的概率。子图 (b) 中  $P_{ji}^B$  是反向过程中做功路径  $|E_j(\tau)\rangle \rightarrow |E_i(0)\rangle$  的概率。图中带误差棒的点是实验数据点，误差棒的范围代表一倍的标准误。随着时长  $\tau$  变长，正向与反向过程中发生非绝热跃迁的做功路径概率  $P_{01}^F$ ,  $P_{10}^F$ ,  $P_{01}^B$  和  $P_{10}^B$  都在降低，说明过程逐渐趋于绝热。

接下来介绍实验点误差的计算方法。以  $P_{ij}^F$  为例，该值由  $N_{\text{expt}}$  次实验脉冲序列的统计结果给出，其误差为二项分布的标准误，表达式为：

$$\Delta P_{ij}^F = \sqrt{\frac{P_{ij}^F(1 - P_{ij}^F)}{N_{\text{expt}}}}. \quad (4.20)$$

这一计算的合理性来自于系统在正向过程中的做功路径是否为  $|E_i(0)\rangle \rightarrow |E_j(\tau)\rangle$  可以视为一个满足二项分布的随机事件。此外注意到  $P_{ij}^F = p_i p_{j|i}$ ，其中  $p_i$  代表初始热平衡态的能级布居度， $p_{j|i}$  代表已知系统从能级  $|E_i(0)\rangle$  出发经历正向过程到达能级  $|E_j(\tau)\rangle$  的能级转移概率， $P_{ij}^F$  的误差也可以使用误差传递公式来计算，表达式为：

$$\Delta P_{ij}^F = \sqrt{p_{j|i}^2 (\Delta p_i)^2 + p_i^2 (\Delta p_{j|i})^2}. \quad (4.21)$$

考虑到初态能级布居度  $p_i$  与能级转移概率  $p_{j|i}$  均满足二项分布，其中  $p_i$  由  $N_{\text{expt}}$  次实验脉冲序列的统计结果给出，而  $p_{j|i}$  由  $N_{\text{expt}} p_i$  次实验脉冲序列的统计结果给出，它们的误差分别为：

$$\begin{cases} \Delta p_i = \sqrt{\frac{p_i(1 - p_i)}{N_{\text{expt}}}}, \\ \Delta p_{j|i} = \sqrt{\frac{p_{j|i}(1 - p_{j|i})}{N_{\text{expt}} p_i}}. \end{cases} \quad (4.22)$$

把  $p_i$  与  $p_{j|i}$  的误差带入误差传递公式计算  $P_{ij}^F$  的误差，可得：

$$\begin{aligned} \Delta P_{ij}^F &= \sqrt{p_{j|i}^2 \frac{p_i(1 - p_i)}{N_{\text{expt}}} + p_i^2 \frac{p_{j|i}(1 - p_{j|i})}{N_{\text{expt}} p_i}} \\ &= \sqrt{\frac{p_i p_{j|i} (1 - p_i p_{j|i})}{N_{\text{expt}}}}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

可以看到使用误差传递公式计算  $\Delta P_{ij}^F$  的结果与直接使用二项分布标准误的计算结果相同。

根据实验点  $P_{ij}^F$ ,  $P_{ji}^B$  可以计算实验对应的有效逆温度  $\beta_{\text{expt}}$ 。这一步是为了进一步计算  $e^{\beta(W_{ij} - \Delta F)}$  并检验 Crooks 涨落定理所必需的。实验预设了一个逆温度参数  $\beta$  来制备正向与反向过程的初始热平衡态，但是由于态制备与读出噪声，实验对应的  $\beta_{\text{expt}}$  会略微偏离其预设的参数。 $\beta_{\text{expt}}$  由第一次投影测量测得初态的

能级布居度计算所得。以正向过程为例，实验中第一次投影测量测得初态基态能级布居度  $p_0$  与激发态能级布居度  $p_1$  是：

$$\begin{cases} p_0 = P_{00}^F + P_{01}^F, \\ p_1 = P_{10}^F + P_{11}^F. \end{cases} \quad (4.24)$$

那么正向过程的有效逆温度为：

$$\beta_{\text{expt}}^F = \frac{\ln(p_0/p_1)}{E_1^0 - E_0^0}, \quad (4.25)$$

其中  $E_0^0$  和  $E_1^0$  分别是正向过程初始哈密顿量  $H^F(0) = H(0)$  的基态与激发态本征能量。同样的方法可以计算反向过程的有效逆温度为：

$$\beta_{\text{expt}}^B = \frac{\ln(q_0/q_1)}{E_1^\tau - E_0^\tau}, \quad (4.26)$$

其中  $q_0$  和  $q_1$  是反向过程中实验测得初态基态能级布居度和激发态能级布居度， $E_0^\tau$  和  $E_1^\tau$  则分别是反向过程初始哈密顿量  $H^B(0) = H(\tau)$  的基态与激发态本征能量。根据实验结果计算得  $h\beta_{\text{expt}}^F = 0.24(5)$  (kHz $^{-1}$ )， $h\beta_{\text{expt}}^B = 0.20(2)$  (kHz $^{-1}$ )。考虑到  $E_0^0$ ， $E_1^0$ ， $E_0^\tau$ ， $E_1^\tau$  均为含有因子  $h$  的小量，这就导致了  $\beta_{\text{expt}}$  的计算值很大。因此在这里的计算中，因子  $h$  被吸收到了计算值中。 $\beta_{\text{expt}}^F$  与  $\beta_{\text{expt}}^B$  的误差分别来自于  $P_{ij}^F$  与  $P_{ji}^B$  的统计误差，它们的大小通过误差传递公式计算。正向与反向过程有效逆温度在误差范围内一致。实验对应的有效逆温度  $\beta_{\text{expt}}$  取为正向与反向过程有效逆温度的平均值：

$$\beta_{\text{expt}} = \frac{(\beta_{\text{expt}}^F + \beta_{\text{expt}}^B)}{2}, \quad (4.27)$$

计算得  $h\beta_{\text{expt}} = 0.22(3)$  (kHz $^{-1}$ )。

根据计算所得  $\beta_{\text{expt}}$  和含时哈密顿量模型  $H(t)$  可以计算系统平衡态自由能变化  $\Delta F$ ， $\Delta F$  的表达式为：

$$\Delta F = -\frac{\ln[\text{Tr}(e^{-\beta_{\text{expt}}H(\tau)})]}{\beta_{\text{expt}}} + \frac{\ln[\text{Tr}(e^{-\beta_{\text{expt}}H(0)})]}{\beta_{\text{expt}}}. \quad (4.28)$$

得到  $\beta_{\text{expt}}$  和对应的  $\Delta F$  后就可以计算  $\Delta_{ij} = P_{ij}^F/P_{ji}^B - e^{\beta(W_{ij}-\Delta F)}$  来检验 Crooks 涨落定理。

图 4.7 的子图 (c-f) 展示了对四种不同做功路径计算得到的  $\Delta_{ij} = P_{ij}^F/P_{ji}^B - e^{\beta(W_{ij}-\Delta F)}$ ，误差棒大小代表了 95% 的置信区间。这些实验点在 95% 的置信区间的误差范围内可以被认为等于零，表明在不同绝热程度条件下 Crooks 涨落定理得到了验证。

## 4.3.3 在不同有效温度下 Crooks 涨落定理的实验验证

实验还固定了切换过程的时长，制备在不同逆温度下的初始热平衡态来检验 Crooks 涨落定理。切换过程的时长选为  $\tau = 25 \mu\text{s}$ 。制备初始热平衡态时，预设的逆温度参数为  $h\beta = 0, 0.15, 0.25, 0.35 \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$ ，其中  $h\beta = 0 \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$  对应了无穷高的温度，此时系统的热平衡态是最大混态。图4.8展示了不同逆温度参数下初始热平衡态的基态与激发态能级布居度的理论值与测得的实验值。实验值误差棒的范围代表 95% 的置信区间。可以看到理论值与实验值在误差范围内相符。根据实验值可以计算有效逆温度  $\beta_{\text{expt}}$ 。表4.1展示了计算结果  $h\beta_{\text{expt}}$ 。由于态制备与读出噪声，利用实验测得的初态能级布居度计算得到的有效逆温度与预设的逆温度参数会有一些偏差。

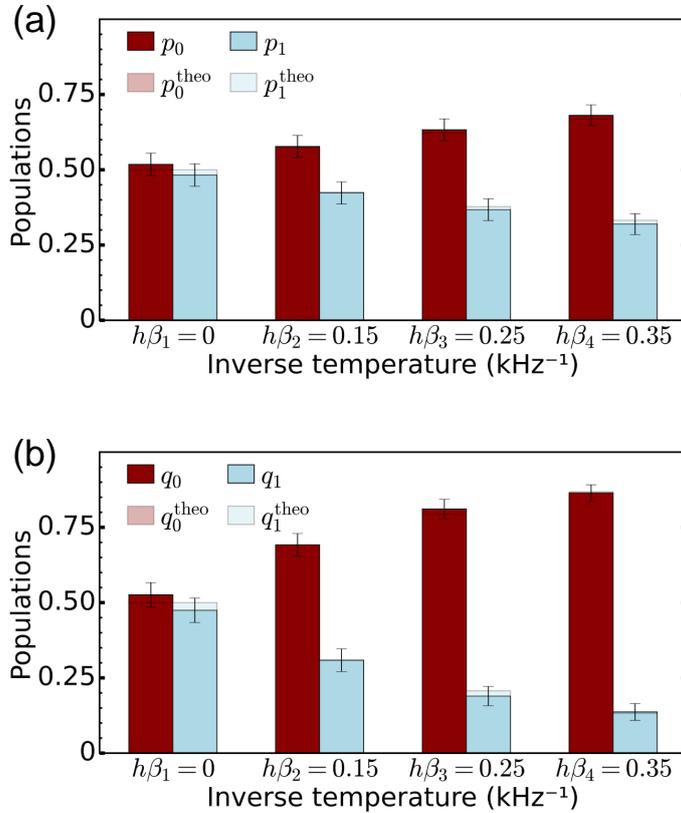


图 4.8 不同有效逆温度下初态能级布居度

图注 (a): 不同有效逆温度下的正向过程初态能级布居度。红色与蓝色的立柱分别代表初态的基态与激发态能级布居度。实验值用不透明的带误差棒的立柱展示，理论值用较透明的立柱展示。为了比较理论值与实验值的大小，这里把它们的立柱重叠在一起。可以看到理论值与实验值在误差范围内相符。(b): 不同有效逆温度下的反向过程初态能级布居度。

在不同有效温度下 Crooks 涨落定理的检验方式与不同绝热程度条件下的方法一致。图4.9展示了在不同有效逆温度下计算  $\Delta_{i\bar{j}} = P_{i\bar{j}}^F / P_{j\bar{i}}^B - e^{\beta(W_{i\bar{j}} - \Delta F)}$  检验 Crooks 涨落定理的结果。图中实验点的横向误差棒代表  $h\beta_{\text{expt}}$  的误差，纵向误差

表 4.1 有效逆温度  $h\beta_{\text{expt}}$ 

$h\beta_{\text{expt}}(\text{kHz}^{-1})$	$h\beta_{\text{expt}}^F(\text{kHz}^{-1})$	$h\beta_{\text{expt}}^B(\text{kHz}^{-1})$
0.03(3)	0.04(4)	0.02(2)
0.15(3)	0.16(5)	0.15(2)
0.27(3)	0.27(6)	0.27(3)
0.36(4)	0.38(6)	0.34(4)

表注 根据正向与反向过程中测量所得的初态能级布居度可以计算有效逆温度。实验中有效逆温度选为正向与反向过程有效逆温度的算数平均。

棒代表  $\Delta_{ij}$  的误差，误差棒的范围代表 95% 的置信区间。这些实验点在 95% 的置信区间的误差范围内可以被认为等于零，表明在不同的有效逆温度下 Crooks 涨落定理同样得到了验证。

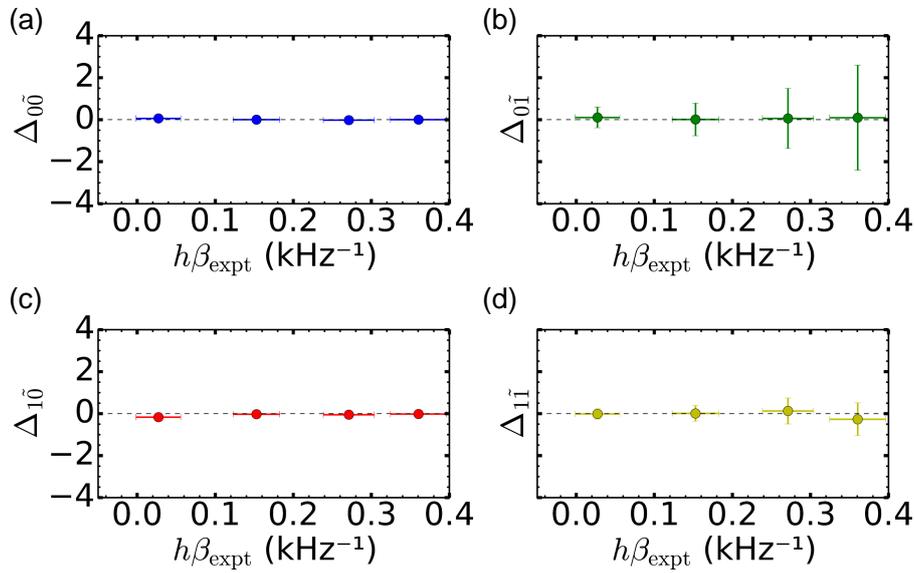


图 4.9 不同有效逆温度下检验 Crooks 涨落定理

图注 (a-d): 不同有效温度下 Crooks 涨落定理的检验结果。带误差棒的数据点是  $\Delta_{ij} = \frac{P_{ij}^F(W)}{P_{ji}^B(-W)} - e^{\beta(W_{ij}-\Delta F)}$ 。横向的误差棒代表有效逆温度  $h\beta_{\text{expt}}$  的误差。

除了对等式两边做差并检查差值是否为零的方法外，Crooks 涨落定理还可以通过 Batalhão et al. [58] 使用过的拟合法来检验。通过拟合分析可以研究正向与反向过程中对应做功路径的概率之比  $P^F(W)/P^B(-W)$  与路径所对应的量子功  $W$  之间的关系。如果拟合结果支持  $P^F(W)/P^B(-W)$  与  $W$  之间存在指数依赖关系，就可以认为 Crooks 涨落定理得到了验证。

图4.10(a) 展示了在不同逆温度条件下，用于验证 Crooks 涨落定理的实验数据拟合结果。图中横坐标代表量子功  $W$ ，而纵坐标以对数刻度展示比率  $P^F(W)/P^B(-W)$ 。实验制备了四个不同的初始热平衡态，对应的实验数据用四种不同颜色的点进行表示。根据选用的哈密顿量模型，量子功  $W$  具有四个可能的取值，从而每个逆温度参数对应四个数据点。每个相同逆温度参数下的数据点

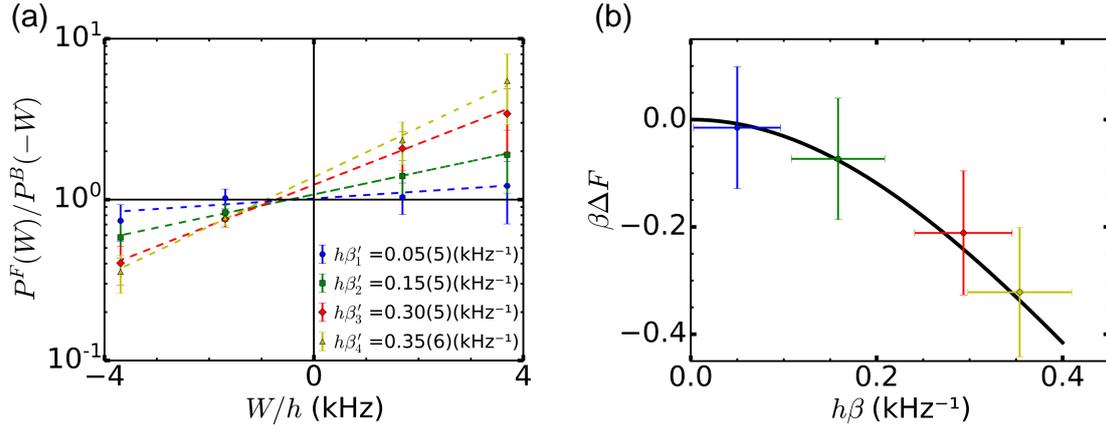


图 4.10 拟合法检验 Crooks 涨落定理

图注 (a) 拟合  $P^F(W)/P^B(-W)$  与  $W$  之间关系。带误差棒的实验点展示了在四个不同的量子功  $W$  的取值下的  $P^F(W)/P^B(-W)$  比值，其中误差棒代表了 95% 的置信区间。虚线表示对实验点的拟合曲线，拟合结果支持  $\ln[P^F(W)/P^B(-W)]$  与  $W$  之间存在线性关系。(b) 通过拟合得到的四组逆温度  $\beta$  及其对应的  $\beta\Delta F$  之间的关系与理论预期相符。带误差棒的实验点是  $\beta$  与  $\beta\Delta F$  的四组拟合值，横向误差棒是  $\beta$  的拟合误差，纵向误差棒  $\beta\Delta F$  的拟合误差。黑色实线展示了  $\beta\Delta F$  与  $\beta$  之间的理论预期关系。

都显示了  $\ln[P^F(W)/P^B(-W)]$  与  $W$  之间的线性关系，从而验证了 Crooks 涨落定理。

此外利用拟合结果还可以计算实验中不同初始热平衡态对应的有效逆温度和与平衡态自由能变化。根据 Crooks 涨落定理  $P^F(W)/P^B(-W) = e^{\beta(W-\Delta F)}$ ，拟合  $\ln[P^F(W)/P^B(-W)]$  与  $W$  之间的线性关系得到的斜率对应逆温度  $\beta$ ，得到的截距对应乘积  $-\beta\Delta F$ 。对四组实验数据拟合得到的逆温度分别是  $h\beta'_1 = 0.05(5) \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$ ， $h\beta'_2 = 0.15(5) \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$ ， $h\beta'_3 = 0.30(5) \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$  和  $h\beta'_4 = 0.35(6) \text{ (kHz}^{-1}\text{)}$ ，误差由最小二乘法的拟合误差给出。这些拟合得到的逆温度与预设的逆温度参数在误差范围内相符，也与直接利用初态能级布居度计算的结果在误差范围内相符。根据选用的哈密顿量模型，利用逆温度  $\beta$  还可以计算平衡态自由能变化  $\Delta F$ ， $\Delta F$  与  $\beta$  的关系为：

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{\text{Tr}[e^{-\beta H(\tau)}]}{\text{Tr}[e^{-\beta H(0)}]} \right), \quad (4.29)$$

图4.10(a) 展示了  $\beta\Delta F$  与  $\beta$  之间的关系以及实验数据拟合得到的逆温度与对应的  $\beta\Delta F$ 。图中黑色的实线代表逆温度  $\beta$  下  $\beta\Delta F$  的理论预期，实验点是四组拟合得到的逆温度和对应的  $\beta\Delta F$ 。拟合得到的  $\beta\Delta F$  与  $\beta$  在误差范围内满足理论预期。

#### 4.4 本章小结

本章讨论了基于 NV 色心量子系统的 Crooks 涨落定理的实验检验。在量子系统中检验 Crooks 涨落定理的标准方法是两点测量方案。然而两点测量方案要求高保真度的投影测量，非常具有挑战性。本章在 NV 色心量子系统上实现了两点测量方案，测量正向与反向过程中的量子功分布来检验 Crooks 涨落定理。本章在不同绝热程度条件下与不同有效温度下验证了 Crooks 涨落定理。为了实施两点测量方案所发展出的高保真度的投影测量技术还可以用于测量其他量子热力学量，比如说量子热，有助于深入量子热力学的实验研究。

本章工作已发表于 *Phys. Rev. A* **109**, L020401 (2024)<sup>[220]</sup>。

## 第 5 章 最小功涨落原理在单自旋体系中的实验验证

上一章讨论了实现两点测量方案测量量子功分布并检验 Crooks 涨落定理的实验结果。在量子热力学实验研究中,除了对非平衡过程中量子热力学量的测量是一个重要的研究问题,对这些量子热力学量涨落的控制也同样具有研究意义。本章讨论开展对量子过程中指数功涨落与过程绝热程度之间关系的研究以及实现量子绝热捷径控制在一个快速的过程达到指数功涨落的下界的实验结果。具体包括:5.1 节介绍调控量子热力学量涨落的研究背景,5.2 节介绍研究量子过程中指数功涨落的最小功涨落原理,5.3 节讨论最小功涨落原理的实验研究结果,包括在量子绝热过程中观测到指数功涨落的下界以及通过量子绝热捷径控制实现一个快速的过程并且在这个过程中指数功涨落的下界与在量子绝热过程所达到的下界相同,5.4 节是本章小节。

### 5.1 量子热力学量涨落的研究背景

理解与控制热力学量的涨落是量子热力学领域中一个重要的课题,既具有理论意义又包含应用价值。从理论研究的角度出发,对量子涨落定理的研究有助于加深对量子热力学中基础概念与基本原理的理解。从应用价值的角度出发,抑制过程中的热力学量涨落可以提升量子热机的性能,也允许人们更有效的运用量子涨落定理预测一些量子热力学量。

如何抑制量子功的涨落是量子热机研究方向的一个重要问题。量子热机的输出功不是一个确定的值而满足一个概率分布。抑制量子功涨落的意义在于与输出不稳定的量子热机相比,一个能稳定输出量子功的量子热机更为有用。因此量子热机的输出稳定性是除了工作效率与输出功率以外又一个衡量量子热机性能的指标。理论研究<sup>[65]</sup>发现量子绝热捷径控制可以抑制量子功的涨落,提高量子热机的稳定性。但是量子功涨落的下界以及达到下界的方法仍然是一个有待解决的问题。除此之外在一些微观经典热机模型<sup>[221]</sup>中,人们发现抑制量子功的涨落会伴随着热机工作效率的下降。在量子热机中是否会出现这种现象还有待充分研究。

抑制指数功涨落有助于人们利用量子涨落定理预测一些量子热力学量。量子涨落定理把非平衡过程中的热力学量分布概率与平衡态的热力学性质联系在一起。比如说量子 Jarzynski 等式与量子 Crooks 涨落定理把非平衡过程中的量子功分布概率与平衡态自由能的变化联系在一起,在远离平衡的过程中也适用。这些量子涨落定理揭示了非平衡过程中涨落功与平衡态自由能的联系,提供了一

个估计平衡态自由能变化的方法，然而它们并不提供更多关于这种估计的收敛速度的信息。以 Jarzynski 等式为例，Jarzynski 等式  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$  提供  $e^{-\beta W}$  的平均值等于  $e^{-\beta \Delta F}$  的信息，但是没有提供更多有关  $e^{-\beta W}$  的涨落的信息。 $W$  是一个随机的热力学量，因此  $e^{-\beta W}$  也是一个随机的量。 $e^{-\beta W}$  的涨落会影响人们应用 Jarzynski 等式来估计平衡态自由能的变化  $\Delta F$ 。如果  $e^{-\beta W}$  的涨落小，对  $\Delta F$  的估计会很快地收敛，人们可以有效的应用 Jarzynski 等式。但是  $e^{-\beta W}$  的涨落很大甚至发散，应用 Jarzynski 等式估计  $\Delta F$  的往往会变得不可行。因此  $e^{-\beta W}$  的涨落是否存在下界，以及如果存在下界该如何达到这个下界是继续深入研究 Jarzynski 等式的实用价值所面临的无法回避的问题。针对这个问题，一些理论工作<sup>[70-72]</sup>提出了最小功涨落原理，给出了  $e^{-\beta W}$  涨落的下界，提供了达到下界的控制方法。然而目前相关的实验工作依然缺乏。我们在基于 NV 色心平台的量子热力学实验装置中验证了最小功涨落原理，为 Jarzynski 等式的实际应用提供了思路。

## 5.2 最小功涨落原理

最小功涨落原理的研究对象是量子过程中指数功  $e^{-\beta W}$  的涨落。这一节介绍  $e^{-\beta W}$  的涨落并理论证明最小功涨落原理，即在量子绝热过程中  $e^{-\beta W}$  的涨落最小。

### 5.2.1 量子系统中指数功涨落

指数功  $e^{-\beta W}$  是 Jarzynski 等式  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$  中的一项。Jarzynski 等式把系统平衡态自由能的变化  $\Delta F$  与系统经历的非平衡过程中的功  $W$  联系在一起，提供了一个估计系统自由能变化的方法，即：

$$\Delta F_{est} = -\beta^{-1} \ln \left[ \frac{\sum_{k=1}^N e^{-\beta W_k}}{N} \right], \quad (5.1)$$

$\Delta F_{est}$  是通过采样系统经历非平衡过程中的功  $W$  对系统平衡态自由能的变化  $\Delta F$  的估计值，其中  $N$  采样的总轮次数， $W_k$  是第  $k$  次采样的功， $\beta$  是系统热平衡时的逆温度。估计值  $\Delta F_{est}$  的精度受限于采样次数  $N$  与  $e^{-\beta W}$  的涨落<sup>[222]</sup>。如果  $e^{-\beta W}$  的涨落发散，则 Jarzynski 等式不能提供有效的对系统自由能变化  $\Delta F$  的估计。如果  $e^{-\beta W}$  的涨落收敛，涨落的大小也会影响使用 Jarzynski 等式估计系统自由能变化  $\Delta F$  达到目标精度  $\Delta F_{est} - \Delta F < |\epsilon|$  所需的采样次数  $N_\epsilon$ 。在实际应用中，人们希望通过较少的功采样次数实现对平衡态自由能  $\Delta F$  的估计，并且估计值  $\Delta F_{est}$  精度达标。研究  $e^{-\beta W}$  的涨落是否有下界，以及如果有下界该如何达到下界有助于深入研究 Jarzynski 等式的实用价值。

过程中的指数功涨落可以由  $e^{-\beta W}$  的方差来量化:

$$\begin{aligned}\sigma^2(e^{-\beta W}) &= \left\langle (e^{-\beta W} - \langle e^{-\beta W} \rangle)^2 \right\rangle \\ &= \langle e^{-2\beta W} \rangle - \langle e^{-\beta W} \rangle^2.\end{aligned}\quad (5.2)$$

方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  包含两项, 它的第二项  $\langle e^{-\beta W} \rangle^2$  根据 Jarzynski 等式是一个与过程无关的值。这是因为  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} = \text{Tr}[e^{-\beta H(\tau)}] / \text{Tr}[e^{-\beta H(0)}]$  只与系统在过程中的初态与末态哈密顿量  $H(0)$  和  $H(\tau)$  以及逆温度  $\beta$  有关, 与所经历过程的快慢无关。因此第一项  $\langle e^{-2\beta W} \rangle$  决定了  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的大小。

### 5.2.2 量子绝热过程可以达到指数功涨落下界

这一小节理论证明相比于其它么正过程, 系统在量子绝热过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  最小。不失一般性, 考虑一个  $N$  能级的量子系统, 系统哈密顿量从  $H(0)$  变到  $H(\tau)$ 。  $E$  和  $\tilde{E}$  分别代表系统在  $t=0$  和  $t=\tau$  时的本征能量。  $t=0$  的本征能量从小到大的排列是:

$$E_1 < E_2 < \dots < E_N. \quad (5.3)$$

$t=\tau$  的本征能量从小到大的排列是:

$$\tilde{E}_1 < \tilde{E}_2 < \dots < \tilde{E}_N. \quad (5.4)$$

把  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的第一项  $\langle e^{-2\beta W} \rangle$  展开得到:

$$\langle e^{-2\beta W} \rangle = \sum_{i,j} p_i p_{j|i} e^{-2\beta(\tilde{E}_j - E_i)}, \quad (5.5)$$

其中  $p_i$  是系统在  $t=0$  时能量是  $E_i$  的概率, 而  $p_{j|i}$  是已知系统在  $t=0$  时能量是  $E_i$ , 经历演化过程到  $t=\tau$  时能量是  $\tilde{E}_j$  的概率。注意到  $\langle e^{-2\beta W} \rangle$  是  $N \times N$  个乘积之和, 可以利用下面这个等式拆分合并其各个乘积并将它们重新排列:

$$\sum_{i=1}^N a_i b_i = a_N \sum_{i=1}^N b_i - \sum_{i=1}^{N-1} (a_{i+1} - a_i) \sum_{j=1}^i b_j. \quad (5.6)$$

重新排列后的第一项为:

$$\begin{aligned}\langle e^{-2\beta W} \rangle &= \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} \left[ \sum_{j=1}^N e^{-2\beta \tilde{E}_N} p_{j|i} - \sum_{j=1}^{N-1} (e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}} - e^{-2\beta \tilde{E}_j}) \sum_{k=1}^j p_{k|i} \right] \\ &= e^{-2\beta \tilde{E}_N} \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} - \sum_{j=1}^{N-1} (e^{-2\beta \tilde{E}'_{j+1}} - e^{-2\beta \tilde{E}_j}) \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} \sum_{k=1}^j p_{k|i}.\end{aligned}\quad (5.7)$$

现在来比较不同过程中  $e^{-\beta W}$  的方差的大小。用  $W'$  表示绝热过程中的功,  $p'_{j|i}$  表示绝热过程中的条件概率, 对于绝热过程, 重新排列后的第一项为:

$$\begin{aligned} \langle e^{-2\beta W'} \rangle &= \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} \left[ \sum_{j=1}^N e^{-2\beta \tilde{E}_N} p'_{j|i} - \sum_{j=1}^{N-1} \left( e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}} - e^{-2\beta \tilde{E}_j} \right) \sum_{k=1}^j p'_{k|i} \right] \\ &= e^{-2\beta \tilde{E}_N} \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} - \sum_{j=1}^{N-1} \left( e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}} - e^{-2\beta \tilde{E}_j} \right) \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} \sum_{k=1}^j p'_{k|i}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

非绝热的么正过程与量子绝热过程中的指数功涨落之差为:

$$\langle e^{-2\beta W} \rangle - \langle e^{-2\beta W'} \rangle = \sum_{j=1}^{N-1} (e^{-2\beta \tilde{E}_j} - e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}}) \Xi_j, \quad (5.9)$$

其中

$$\Xi_j = \sum_{i=1}^N p_i e^{2\beta E_i} \sum_{k=1}^j (p_{k|i} - p'_{k|i}). \quad (5.10)$$

根据量子绝热定理, 系统哈密顿量  $H(t)$  变化足够慢时, 系统在各个本征能级上的布居度不会变化。因此量子绝热过程中条件概率为:

$$p'_{j|i} = \delta_{ij}, \quad (5.11)$$

这里  $\delta_{ij}$  是 Kronecker 函数, 满足当  $i = j$  时  $\delta_{ij} = 1$ ,  $i \neq j$  时  $\delta_{ij} = 0$ 。对  $\Xi_j$  放缩可以发现  $\Xi_j$  是一个非负的量, 放缩过程如下:

$$\begin{aligned} \Xi_j &= \frac{1}{Z_0^q} \sum_{i=1}^N e^{\beta E_i} \sum_{k=1}^j [p_{k|i} - p'_{k|i}] \\ &= \frac{1}{Z_0^q} \sum_{i=1}^j e^{\beta E_i} \left[ \sum_{k=1}^j p_{k|i} - 1 \right] + \frac{1}{Z_0^q} \sum_{i=j+1}^N e^{\beta E_i} \sum_{k=1}^j p_{k|i} \\ &\geq \frac{e^{\beta E_j}}{Z_0^q} \sum_{i=1}^j \left[ \sum_{k=1}^j p_{k|i} - 1 \right] + \frac{e^{\beta E_j}}{Z_0^q} \sum_{i=j+1}^N \sum_{k=1}^j p_{k|i} \\ &= \frac{e^{\beta E_j}}{Z_0^q} [-j + j] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.12)$$

注意到  $H(\tau)$  的本征能量被从小到大排列,  $\tilde{E}_j < \tilde{E}_{j+1}$ , 所以  $e^{-2\beta \tilde{E}_j} - e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}}$  也是一个非负的量。利用  $\Xi_j$  和  $e^{-2\beta \tilde{E}_j} - e^{-2\beta \tilde{E}_{j+1}}$  的非负性, 就可以得到:

$$\langle e^{-2\beta W} \rangle - \langle e^{-2\beta W'} \rangle \geq 0 \quad (5.13)$$

进而可以得到：

$$\sigma^2(e^{-2\beta W}) \geq \sigma^2(e^{-2\beta W'}) \quad (5.14)$$

于是就证明了与任意其它么正过程相比，量子绝热过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  更小。值得注意的是可以通过量子绝热捷径控制可以实现一个快速的过程，其效果与缓慢的量子绝热过程相同。就是说量子绝热捷径控制实现的快速过程中的指数功涨落可以达到在缓慢的量子绝热过程中所达到的指数功涨落的下界。

### 5.3 在 NV 色心中检验最小功涨落原理

最小功涨落原理在理论上给出了量子功涨落的下界以及达到下界的方法，然而相关的实验研究仍然缺乏。这一小节将讨论对最小功涨落原理的实验验证并展示我们的实验结果。内容包括两个部分：实验观测不同绝热程度的过程中的指数功涨落与实验观测量子绝热捷径控制实现的快速过程中的指数功涨落。

#### 5.3.1 实验研究指数功涨落与过程绝热程度的关系

##### 1. 含时哈密顿量模型及其在 NV 色心中的实现

实验研究指数功涨落与过程绝热程度之间关系所选的含时哈密顿量模型为：

$$H(t) = 2\pi\hbar[ZS_z + X(t)S_x] \quad (5.15)$$

其中  $Z = 5/\sqrt{3}$  kHz 是固定的系统能级劈裂大小， $X(t) = 5[1 - \cos(\pi t/\tau)]/2$  kHz 是随时间变化的系统能级之间的耦合强度。过程开始前与结束后的哈密顿量固定为  $H(0)$  与  $H(\tau)$ ，过程中系统哈密顿量从  $H(0)$  切换到  $H(\tau)$ ，过程的时长为  $\tau$ ，时长越长，过程越绝热。实验观测不同时长  $\tau$  的哈密顿量切换过程  $H(0) \rightarrow H(\tau)$  中的方差  $\sigma(e^{-\beta W})$  来研究指数功涨落与过程绝热程度的关系。选取九能级系统中的  $|5\rangle$  能级和  $|6\rangle$  能级组成一个量子比特的  $|\uparrow\rangle$  态和  $|\downarrow\rangle$  态，自旋算符的定义方式与第三章一致。

##### 2. 实验脉冲序列

实验脉冲序列如图5.1所示，包括热平衡态制备，第一次投影测量，哈密顿量切换过程和第二次投影测量。首先需要制备一个热平衡态。热平衡态的制备分为三步。第一步通过对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出以及根据读出结果的后选择读出结果  $m_I = -1$  的  $^{14}\text{N}$  核自旋可以把核自旋比特极化在  $|\downarrow\rangle$  上。第二步施加一段共振射频脉冲实现旋转操作  $R_1 = R_y\left(2 \arctan\left(\sqrt{P_{\text{thm}}^1}/\sqrt{P_{\text{thm}}^0}\right)\right)$  可以把极化后的  $^{14}\text{N}$  核自旋比特制备到叠加态  $\sqrt{P_{\text{thm}}^0}|E_0(0)\rangle + \sqrt{P_{\text{thm}}^1}|E_1(0)\rangle$  上，其中  $|E_0(0)\rangle = |\downarrow\rangle$  和  $|E_1(0)\rangle = |\uparrow\rangle$  分别是哈密顿量  $H(0)$  的基态与激发态能量本征态， $P_{\text{thm}}^0$  和  $P_{\text{thm}}^1$  是对应的能级布居度。第三步让叠加态  $\sqrt{P_{\text{thm}}^0}|E_0(0)\rangle + \sqrt{P_{\text{thm}}^1}|E_1(0)\rangle$  经历一个

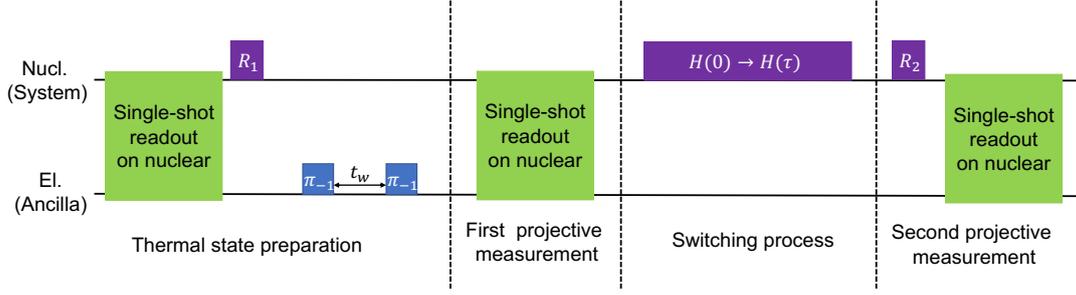


图 5.1 最小功涨落原理的实验脉冲序列

图注  $^{14}\text{N}$  核自旋选为系统比特，NV 电子自旋选为辅助比特，实现对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出。图中展示的是两点测量方案测量过程中的量子功分布研究最小功涨落原理的实验脉冲序列。实验脉冲序列分为热平衡态制备，第一次投影测量，哈密顿量切换过程，第二次投影测量四步。

由间隔一段时间  $t_w = 10 \mu\text{s}$  的两段选择性微波脉冲组成的退相位过程来制备热平衡态。热平衡态制备完成后，在  $H(0)$  的能量本征基底下做第一次投影测量。 $H(0)$  的能量本征基底和单次读出的基底一致，所以投影测量可以直接通过单次读出实现。投影测量后的态在  $H(t)$  下演化一段时间  $\tau$ ，系统的哈密顿量从  $H(0)$  切换为  $H(\tau)$ 。哈密顿量切换过程结束后，在  $H(\tau)$  的能量本征基底下做第二次投影测量。 $H(\tau)$  的能量本征基底和单次读出的基底不一致，所以在单次读出前需要施加一段共振射频脉冲  $R_2 = R_y(\pi/3)$  把  $H(\tau)$  的能量本征基底转动到单次读出的基底上。

### 3. 实验数据处理

实验研究最小功涨落原理需要实现量子绝热过程。量子绝热过程中，不同绝热能级之间的转移概率非常低。在这种情况下，测量过程导致的能级布居度变化的影响变得不可忽视。为了修正这部分影响，还需要实验获得了测量过程的转移矩阵并用于处理实验数据。接下来介绍实验得到测量过程的转移矩阵并用来处理实验数据的方法。

假设在测量前系统的态在测量基底  $|j\rangle$  上，由于测量的高保真度与非破坏性，测量后系统的态有较大的概率保持在测量基底  $|j\rangle$  上，概率记为  $p(j|j)$ 。同时由于测量反作用的影响，测量结束后系统的态也有非零的概率到另一个测量基底  $|i\rangle$  上，概率记为  $p(i|j)$ 。测量过程的转移矩阵为  $\mathbf{T}$ ，其矩阵元为：

$$T_{ij} = p(i|j). \quad (5.16)$$

实验中测量基底是能量本征基底，而且哈密顿量模型  $H(t)$  是一个二能级哈密顿量，因此实验中测量过程的转移矩阵写为一个  $2 \times 2$  的矩阵：

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} p(0|0) & p(0|1) \\ p(1|0) & p(1|1) \end{bmatrix}, \quad (5.17)$$

这里以  $p(0|1)$  为例，其代表测量前系统的态在能量激发态  $|E_1(0)\rangle$  时，测量后系统的态在能量基态  $|E_0(\tau)\rangle$  的概率。

在测量过程中，能级布居度发生变化会对实验得到的量子功分布产生影响。这样的影响可以用测量过程的转移矩阵来描述。假设系统制备在初始哈密顿量的热平衡态上，其能级布居度为  $\mathbf{p}_0 = [p_0(0), p_0(1)]^T$ ，这里  $p_0(0)$  与  $p_0(1)$  分别代表初始热平衡态的基态与激发态能级布居度。实验中在系统哈密顿量切换过程开始前对系统做能量本征基底下的投影测量。由于测量过程中能级布居度的变化，测量得到的能级布居度与制备的初始热平衡态能级布居度会略微不同。转移矩阵作用下的实验测得能级布居度为：

$$\mathbf{p}_0^{\text{expt}} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{p}_0. \quad (5.18)$$

第一次投影测量结束后，系统开始哈密顿量切换过程的演化，并在演化结束后做第二次投影测量。实验测得的系统在哈密顿量切换过程中的能级转移概率也会受到影响。假设哈密顿量切换过程中的能级转移概率为：

$$\mathbf{P}_c = \begin{bmatrix} p_c(0|0) & p_c(0|1) \\ p_c(1|0) & p_c(1|1) \end{bmatrix}, \quad (5.19)$$

那么转移矩阵作用下的实验测得哈密顿量切换过程中的能级转移概率为：

$$\mathbf{P}_c^{\text{expt}} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}_c. \quad (5.20)$$

因此实验测得的量子功分布表示为：

$$\begin{aligned} P^{\text{expt}}(W) &= \sum_{i,j} (\mathbf{p}_0^{\text{expt}})_i (\mathbf{P}_c^{\text{expt}})_{ji} \delta(W - W_{ij}) \\ &= \sum_{i,j} (\mathbf{T} \cdot \mathbf{p}_0)_i (\mathbf{T} \cdot \mathbf{P}_c)_{ji} \delta(W - W_{ij}). \end{aligned} \quad (5.21)$$

可见实验测得的量子功分布受到了测量过程的转移矩阵的影响。

为了修正实验测得的量子功分布，消除测量过程的转移矩阵的影响，还需要在实验中获取测量过程的转移矩阵并利用它来处理实验数据。图5.2展示了获取测量过程的转移矩阵的实验脉冲序列。首先使用单次读出把  $^{14}\text{N}$  核自旋极化在某个读出基底下，比如说  $|\downarrow\rangle$ 。然后再次单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋，统计其在  $|\downarrow\rangle$  与  $|\uparrow\rangle$  测量基底下的概率可以得到  $p(\downarrow|\downarrow)$  与  $p(\uparrow|\downarrow)$ 。把  $^{14}\text{N}$  核自旋极化在另一个测量基底  $|\uparrow\rangle$  下再单次读出  $^{14}\text{N}$  核自旋并统计其在  $|\downarrow\rangle$  与  $|\uparrow\rangle$  测量基底下的概率可以得到  $p(\downarrow|\uparrow)$  与  $p(\uparrow|\uparrow)$ 。实验得到转移矩阵为：

$$\mathbf{T}^{\text{expt}} = \begin{bmatrix} p(\downarrow|\downarrow) & p(\downarrow|\uparrow) \\ p(\uparrow|\downarrow) & p(\uparrow|\uparrow) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.980 & 0.045 \\ 0.020 & 0.955 \end{bmatrix}. \quad (5.22)$$

测量过程中能级布居度的变化主要来自于单次读出时  $^{14}\text{N}$  核自旋在单次读出基底下布居度的变化，因此  $\mathbf{T}^{\text{expt}}$  可以被认为是在能量基底下测量的转移矩阵。实验得到转移矩阵  $\mathbf{T}^{\text{expt}}$  后，其可以被用来修正量子功分布，修正后的量子功分布为：

$$P(W) = \sum_{i,j} [(\mathbf{T}^{\text{expt}})^{-1} \mathbf{P}_0^{\text{expt}}]_i [(\mathbf{T}^{\text{expt}})^{-1} \mathbf{P}_c^{\text{expt}}]_{ji} \delta(W - W_{ij}) \quad (5.23)$$

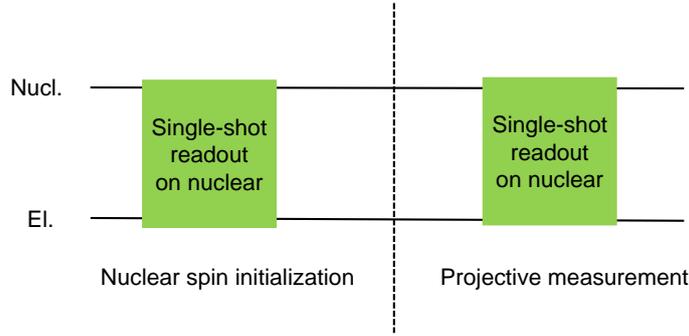


图 5.2 获得测量过程的转移矩阵的实验脉冲序列

图注 实验脉冲序列包括两次对  $^{14}\text{N}$  核自旋的单次读出。第一次单次读出把  $^{14}\text{N}$  核自旋极化某个测量基底下，第二次单次读出测量极化后的  $^{14}\text{N}$  核自旋。把  $^{14}\text{N}$  核自旋极化不同的测量基底下在分别统计第二次单次读出的结果可以得到测量过程的转移矩阵。

#### 4. 实验结果展示

实验制备了两个不同逆温度参数  $\beta$  的热平衡态来研究指数功涨落，它们的逆温度参数分别是  $\hbar\beta Z = 0.6$  和  $\hbar\beta Z = 0.8$ 。对于这两个热平衡态，实验实现了时长为  $\tau = 50, 100, 200, 300, 400, 800 \mu\text{s}$  的哈密顿量切换过程  $H(0) \rightarrow H(\tau)$ 。过程的绝热程度随着时长变长而增加。绝热程度由在第四章定义过的绝热参数  $\Gamma$  来量化。 $\Gamma$  越小，过程越趋于绝热。当  $\Gamma \ll 1$  时，满足量子绝热条件，过程可以被认为是量子绝热过程。计算得哈密顿量切换过程对应的绝热参数  $\Gamma$  随着时长变长从 1.014 降到 0.063。时长  $800 \mu\text{s}$  的过程可以被认为是一个量子绝热过程。

图5.3展示了两个不同逆温度参数  $\beta$  下的热平衡态能级布居度与哈密顿量切换过程中做功路径的概率分布。为了得到图中的实验结果，执行了 20,000 轮脉冲序列。在此基础上需要还挑选出符合条件的数据，即  $^{14}\text{N}$  核自旋成功极化在  $|\downarrow\rangle$  态上，并且 NV 色心在  $\text{NV}^-$  电荷态上，这一筛选的成功率大概 8.6%。子图 (a) 与 (b) 展示的实验结果分别对应于逆温度  $\hbar\beta Z = 0.6$  与  $\hbar\beta Z = 0.8$ 。根据实验测得的能级布居度可以计算实验制备的初态的有效逆温度  $\beta_{\text{expt}}$ 。由于态制备与读出的噪声会导致实验测得的能级布居度与目标热平衡态能级布居度之间存在偏差，计算所得  $\beta_{\text{expt}}$  与预设参数  $\beta$  之间会存在偏差。计算值分别为  $\hbar\beta_{\text{expt}} Z = 0.62(2)$  和  $\hbar\beta_{\text{expt}} Z = 0.78(2)$ ，与它们各自的预设参数在误差范围内相等。

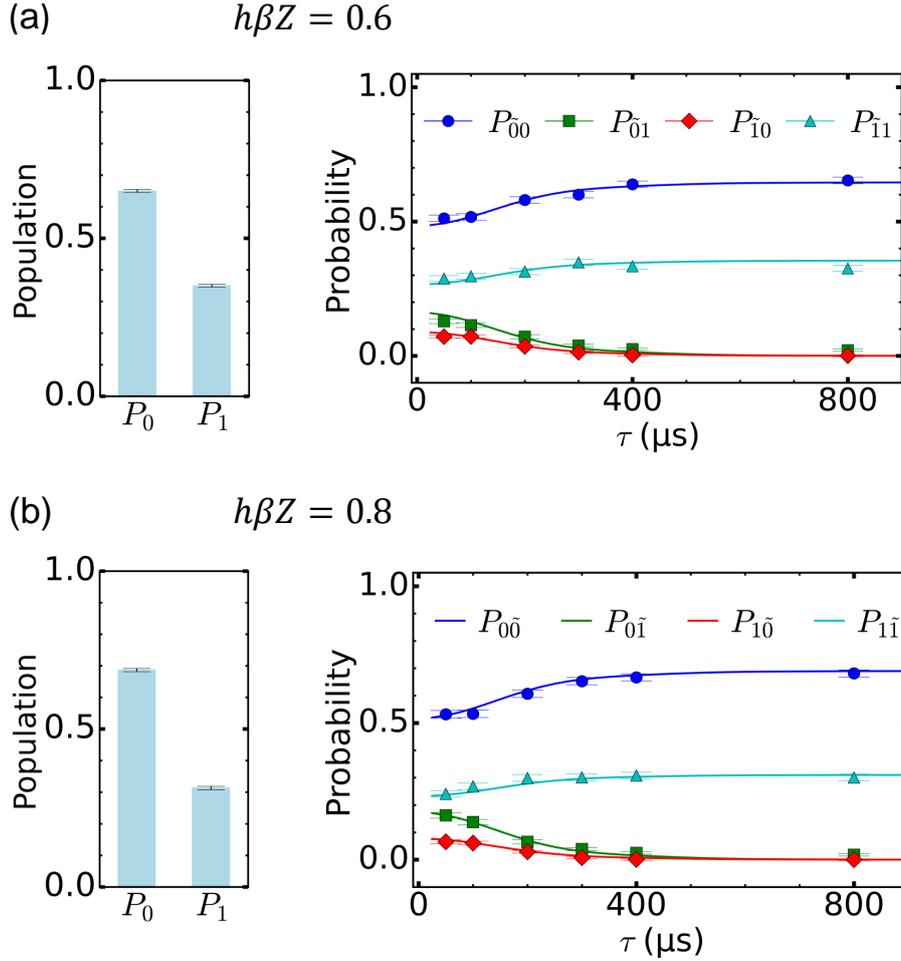


图 5.3 不同有效逆温度下初态能级布居度与做功路径概率

图注 (a): 逆温度参数  $h\beta Z = 0.6$  对应的初态热平衡态能级布居度与做功路径的概率分布。左边展示布居度，带误差棒的立柱是实验测得的能级布居度。右边展示做功路径的概率分布与哈密顿量切换过程时长的关系，带误差棒的点是实验数据，实线是数值仿真结果。(b): 逆温度参数  $h\beta Z = 0.8$  对应的初态热平衡态能级布居度与做功路径的概率分布。

图 5.4 展示了两个不同逆温度参数  $\beta$  下的指数功平均值  $\langle e^{-\beta W} \rangle$  与方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  与哈密顿量切换过程时长之间的关系。子图 (a) 对应于  $h\beta Z = 0.6$  的结果。子图 (a) 中蓝色的圆点展示平均值  $\langle e^{-\beta W} \rangle$  的实验结果。误差来源于二项分布的统计误差，误差大小通过误差传递公式计算，误差棒的范围代表一倍的标准误。子图 (a) 中蓝线是平均值  $\langle e^{-\beta W} \rangle$  的理论预期。 $\langle e^{-\beta W} \rangle$  只与哈密顿量切换过程开始和结束时的哈密顿量  $H(0)$  和  $H(\tau)$  有关，与哈密顿量切换过程自身的时长无关，所以蓝线是一条平线。实验点在误差范围内与理论值相符，表明 Jarzynski 等式  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$  得到了验证。子图 (a) 中绿色的方点展示方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的实验结果。子图 (a) 中绿线展示不同时长哈密顿量切换过程中的方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的数值计算结果。实验点在误差范围内与计算值相符。从图中可以看到，方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  随着哈密顿量切换过程时长变长而降低。当哈密顿量切换过程时长为

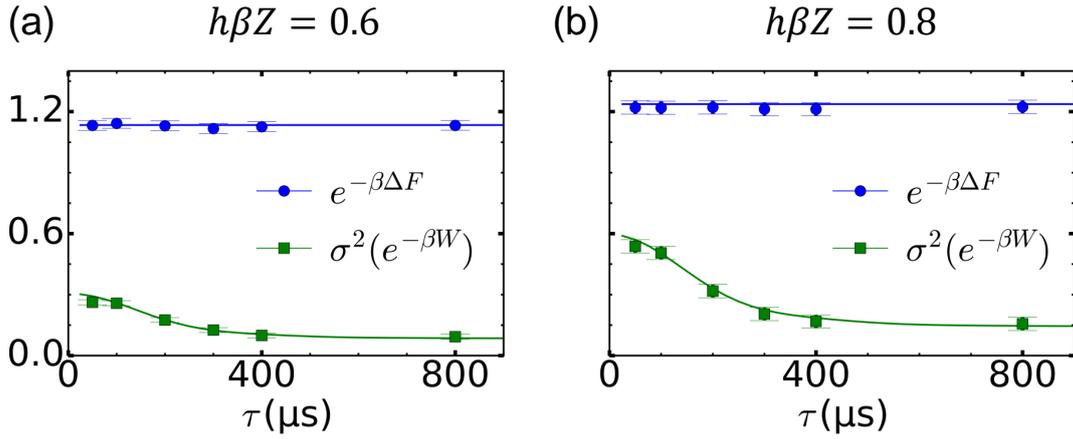


图 5.4 不同有效逆温度下的指数功平均值与方差

图注 (a): 逆温度  $h\beta Z = 0.6$  时的指数功平均值与方差。图中带误差棒的蓝色点是指数功平均值的实验结果, 蓝色线条是理论预期。带误差棒的绿色点是指数功方差的实验结果, 绿色线条是理论预期。(b): 逆温度是  $h\beta Z = 0.8$  时的指数功平均值与方差。

800  $\mu\text{s}$  时, 此时该过程可以被认为是一个量子绝热过程, 方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  取到其最小值, 验证了最小功涨落原理。子图 (b) 对应于  $h\beta Z = 0.8$  的结果。子图 (b) 中展示的内容与子图 (a) 展示的一致。 $h\beta Z = 0.8$  的结果同样支持依据  $h\beta Z = 0.6$  的结果分析所得的结论, 表明最小功涨落原理在不同的有效温度下仍然成立。值得注意的是, 与  $h\beta Z = 0.6$  相比,  $h\beta Z = 0.8$  对应了一个更低的有效温度, 而  $h\beta Z = 0.8$  时的指数功方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  更大。考虑到使用 Jarzynski 等式估计自由能变化  $\Delta F$  的精度会受到指数功方差  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的限制, 因此在低温条件下, 为了达到相同的目标估计精度, 所需的采样次数要比高温条件下多。

### 5.3.2 量子绝热捷径控制实现快速的过程达到指数功涨落下界

对不同绝热程度的哈密顿量切换过程中的指数功涨落的实验研究结果验证了最小功涨落原理。这对抑制过程中的指数功涨落有重要意义, 有助于利用 Jarzynski 等式采样非平衡过程中的功估计系统平衡态自由能的变化。然而在实际应用中, 实现量子绝热过程达到指数功涨落的下界面临一个显著的限制, 这就是实现量子绝热过程要求驱动哈密顿量变化得非常缓慢。理论上量子绝热过程中的指数功涨落能够达到其下界可以有效减少估计自由能的变化  $\Delta F$  所需的功  $W$  的采样次数。但是实现量子绝热过程会导致单次采样功  $W$  时间显著增加, 使得这种方法往往不可行。为了解决实现量子绝热过程所需时间过长这一问题, 研究人员提出通过引入辅助控制哈密顿量来实现量子绝热捷径过程<sup>[223-224]</sup>。理论研究发现指数功涨落在量子绝热捷径控制实现的快速过程中可以达到其在量子绝热过程中所达到的下界<sup>[72]</sup>。这一小节展示对量子绝热捷径控制实现的快速

过程中的指数功涨落的实验研究成果。

### 1. 量子绝热捷径控制

量子绝热捷径控制是一个新兴的量子控制技术，旨于不引起系统不同能级之间跃迁的情况下加速量子绝热过程。在含时哈密顿量的驱动下，如果量子绝热条件不能得到满足，系统会在不同能级之间跃迁，这一跃迁被称为非绝热跃迁。如果驱动哈密顿量的变化足够慢，系统可以一直保持在某个能级上，这一过程被称作量子绝热过程。在实际的量子控制中，量子绝热过程对驱动哈密顿量的变化足够慢的要求是一个显著的限制，这是因为过长的量子控制时间会导致退相干噪声与量子控制噪声的影响愈发显著。量子绝热捷径控制的目标是在较短的时间内实现与量子绝热过程相同的控制效果。它的一个实现方法是引入辅助控制来构造一个新的哈密顿量，在这个新的哈密顿量驱动下，系统可以沿着目标的量子绝热路径快速地演化。

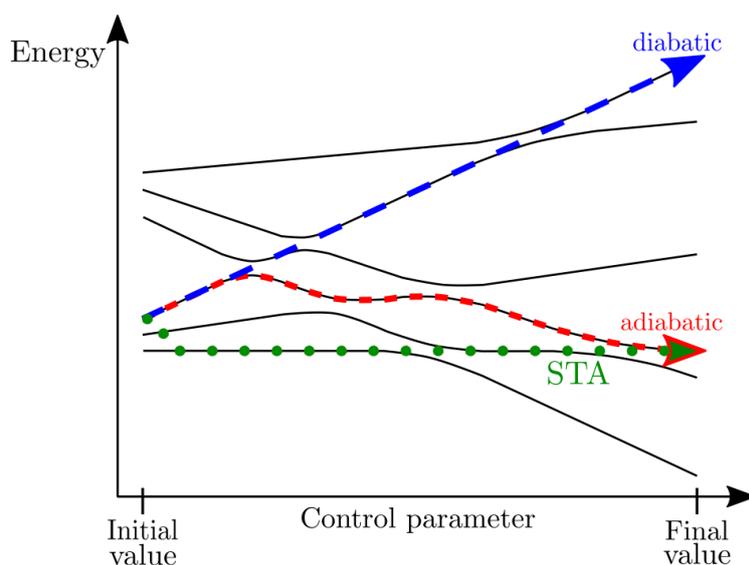


图 5.5 非绝热过程，绝热过程与绝热捷径过程的示意图

图注 黑色实线代表了驱动哈密顿量的六个本征能量随控制参数的变化。过程开始前，系统能量是初态驱动哈密顿量的第三个本征能量。蓝色虚线展示非绝热过程中，系统会发生在驱动哈密顿量的不同能级之间的跃迁，系统的能量会偏离驱动哈密顿量的第三个本征能量。红色虚线展示绝热过程中，系统不发生非绝热跃迁，系统的能量始终等于驱动哈密顿量的第三个本征能量。绿色虚线展示绝热捷径过程中，系统沿着目标的量子绝热路径演化，系统的能量从初态驱动哈密顿量的第三个本征能量出发，在过程中由于引入辅助控制会偏离驱动哈密顿量的第三个本征能量，但是最终会回到末态驱动哈密顿量的第三个本征能量。图片来自于文献 Guéry-Odelin et al.<sup>[64]</sup>

图5.5是一个展示非绝热过程，绝热过程与绝热捷径过程的示意图。一个六能级系统的初态是驱动哈密顿量的第三个瞬时本征态上，过程中控制参数的变化使得驱动哈密顿量发生变化，系统的能量也发生变化。图中六条黑色实线代表

了不同控制参数下驱动哈密顿量的六个本征能量。蓝色虚线代表了非绝热过程中系统的能量，过程中系统会由于非绝热效应在驱动哈密顿量的不同瞬时本征态之间跃迁，因此系统的能量会偏离驱动哈密顿量的第三个本征能量。红色虚线代表了绝热过程系统的能量，过程中系统沿着量子绝热路径演化，始终在驱动哈密顿量的第三个瞬时本征态上不发生非绝热跃迁，因此系统的能量始终等于驱动哈密顿量的第三个本征能量。绿色虚线代表了绝热捷径过程系统的能量，过程中系统虽然沿着目标的量子绝热路径演化，但是由于引入了辅助控制哈密顿量，系统的能量会偏离驱动哈密顿量的第三个本征能量。辅助控制哈密顿量在过程的开始与结束时为零，因此系统能量从初态驱动哈密顿量的第三个本征能量出发最终会回到末态驱动哈密顿量的第三个本征能量。

## 2. 量子绝热捷径控制的实现

接下来介绍量子绝热捷径控制的实现方法。假设系统在  $t = 0$  的初态是无简并的含时哈密顿量  $H(0)$  的第  $n$  个本征态  $|E_n(0)\rangle$ ，在之后的过程中，系统会一直处于  $H(t)$  的第  $n$  个本征态上。在量子绝热过程中系统的演化路径是：

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(t') - \int_0^t dt' \langle E_n(t') | \partial_{t'} E_n(t') \rangle} |E_n(t)\rangle, \quad (5.24)$$

这一演化路径被称为量子绝热路径。量子绝热捷径控制的目标是使系统沿着量子绝热路径快速地演化。

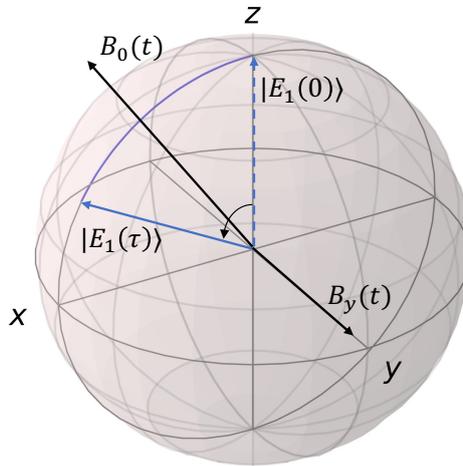


图 5.6 量子绝热路径示意图

图注 蓝色弧线代表一条量子绝热路径。蓝色虚箭头代表量子绝热路径的初态  $|E_1(0)\rangle$  态矢，蓝色实箭头代表绝热路径的末态  $|E_1(\tau)\rangle$  态矢。磁场  $\mathbf{B}_0(t)$  的方向缓慢的从初态态矢方向变为末态态矢的方向。磁场  $\mathbf{B}_0(t)$  下驱动系统演化的  $H(t)$  也变化缓慢，因此态矢可以沿量子绝热路径缓慢地演化。在磁场  $\mathbf{B}_0(t)$  的基础上引入沿  $y$  轴的辅助磁场  $\mathbf{B}_y(t)$  可以驱动系统沿着量子绝热路径快速地演化。

构造非绝热抵消 (counterdiabatic) 哈密顿量  $H_{CD}(t)$  抑制非绝热跃迁可以使系

统沿着量子绝热路径快速地演化<sup>[223-224]</sup>。如图5.6所示，蓝色的弧线是一条量子绝热路径。磁场  $\mathbf{B}_0(t)$  的方向缓慢地从量子绝热路径的初态态矢方向变为末态态矢的方向。过程中驱动系统演化的哈密顿量  $H(t) = -\gamma \mathbf{B}_0(t) \cdot \mathbf{S}$  的变化足够缓慢，满足绝热条件，系统就可以沿着图中的量子绝热路径缓慢地演化。为了让系统沿着量子绝热路径快速地演化，还需要引入辅助控制构造非绝热抵消哈密顿量  $H_{\text{CD}}(t)$ 。构造  $H_{\text{CD}}(t)$  需要先给出沿着量子绝热路径演化的么正算符：

$$U(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(t') - \int_0^t dt' \langle E_n(t') | \partial_{t'} E_n(t') \rangle} |E_n(t)\rangle \langle E_n(0)|, \quad (5.25)$$

根据么正算符  $U(t)$  可以得到  $H_{\text{CD}}(t)$  为：

$$\begin{aligned} H_{\text{CD}}(t) &= i\hbar \partial_t U(t) U^\dagger(t) \\ &= \sum_n E_n(t) |E_n(t)\rangle \langle E_n(t)| \\ &\quad + i\hbar \sum_n |\partial_t E_n(t)\rangle \langle E_n(t)| \\ &\quad - i\hbar \sum_n \langle E_n(t) | \partial_t E_n(t) \rangle |E_n(t)\rangle \langle E_n(t)|. \end{aligned} \quad (5.26)$$

含时哈密顿量模型  $H(t) = 2\pi\hbar[ZS_z + X(t)S_x]$  的两个本征态为：

$$\begin{cases} |E_0(t)\rangle = \sin[\theta(t)/2]|0\rangle - \cos[\theta(t)/2]|1\rangle, \\ |E_1(t)\rangle = \cos[\theta(t)/2]|0\rangle + \sin[\theta(t)/2]|1\rangle, \end{cases} \quad (5.27)$$

其中  $\theta(t) = \arctan(X(t)/Z)$ 。它们的本征能量分别是  $E_0(t) = -\hbar\pi\sqrt{Z^2 + X^2(t)}$  与  $E_1(t) = \hbar\pi\sqrt{Z^2 + X^2(t)}$ 。注意到  $\sum_n E_n(t) |E_n(t)\rangle \langle E_n(t)| = H(t)$ ，并且根据本征态计算发现：

$$i \sum_n |\partial_t E_n(t)\rangle \langle E_n(t)| = \partial_t \theta(t) S_y = \frac{Z\dot{X}(t)}{X^2(t) + Z^2} S_y, \quad (5.28)$$

以及：

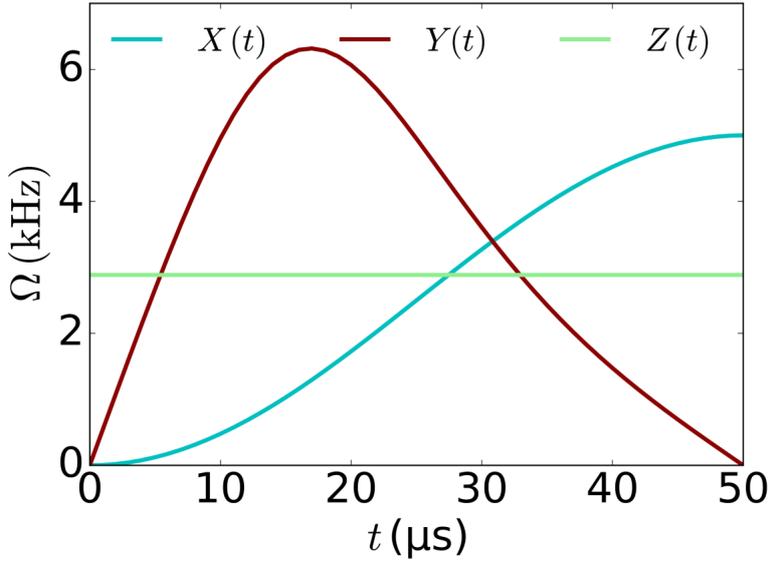
$$\langle E_n(t) | \partial_t E_n(t) \rangle = 0. \quad (5.29)$$

因此构造的  $H_{\text{CD}}(t)$  为：

$$H_{\text{CD}}(t) = 2\pi\hbar[ZS_z + X(t)S_x + Y(t)S_y], \quad (5.30)$$

其中  $Y(t) = \frac{Z\dot{X}(t)}{2\pi[X^2(t) + Z^2]}$ 。

在实验研究指数功涨落与过程绝热程度的关系中，哈密顿量切换过程  $H(0) \rightarrow H(\tau)$  的时长  $\tau$  的变化范围是 50 到 800  $\mu\text{s}$ 。时长 50  $\mu\text{s}$  的过程是一个快速的过程，为了使系统沿着量子绝热路径快速地演化，构造的  $H_{\text{CD}}(t)$  中的三个参数  $X(t)$ 、 $Y(t)$  与  $Z(t)$  如图5.7所示。


 图 5.7 非绝热抵消哈密顿量  $H_{CD}(t)$  的参数

图注时长  $\tau = 50 \mu\text{s}$  时的  $H_{CD}(t)$  的三个参数  $X(t)$ ,  $Y(t)$  与  $Z(t)$ 。

量子绝热捷径控制所构造的  $H_{CD}(t)$  中除了  $S_x$  的分量还包含  $S_y$  的分量。实验中这样一个哈密顿量还需要通过调控射频脉冲的相位来实现。具体来说，射频脉冲的参数设为：

$$\begin{cases} \omega(t) = 2\pi(-P + \omega_n - Z), \\ \Omega(t) = \sqrt{X^2(t) + Y^2(t)}, \\ \phi(t) = \arctan \frac{Y(t)}{X(t)}, \end{cases} \quad (5.31)$$

就可以实现非绝热抵消哈密顿量  $H_{CD}(t)$ 。

### 3. 实验结果展示

实验测量了时长  $\tau = 50, 100, 200, 300, 400, 800 \mu\text{s}$  时，在非绝热抵消哈密顿量  $H_{CD}(t)$  下演化的量子绝热捷径过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$ 。为了评估量子绝热捷径控制的效果，研究中将这些结果与在  $H(t)$  下演化的过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  进行了比较。图5.8展示了实验结果，子图 (a) 对应的有效温度是  $h\beta Z = 0.6$ ，子图 (b) 对应的有效温度是  $h\beta Z = 0.8$ 。使用量子绝热捷径控制在  $H_{CD}(t)$  下演化的过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  用浅蓝色的立柱表示，没有使用量子绝热捷径控制在  $H(t)$  下演化的过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  用深红色的立柱表示。观察这些结果可以比较使用与没有使用量子绝热捷径控制下过程中的指数功涨落。当  $\tau = 800 \mu\text{s}$  时，在  $H(t)$  下演化的过程可以看作是量子绝热过程。 $H_{CD}(t)$  下演化的过程中  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  与在  $H(t)$  下演化的过程中  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  在误差范围内相等。这说明量子绝热捷径过程可以达到在量子绝热过程中达到的指数功涨落下界。当  $\tau = 50, 100, 200, 300 \mu\text{s}$  时，在  $H(t)$  下演化的过程不是量子绝热过程。这些过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  要明显大于量子

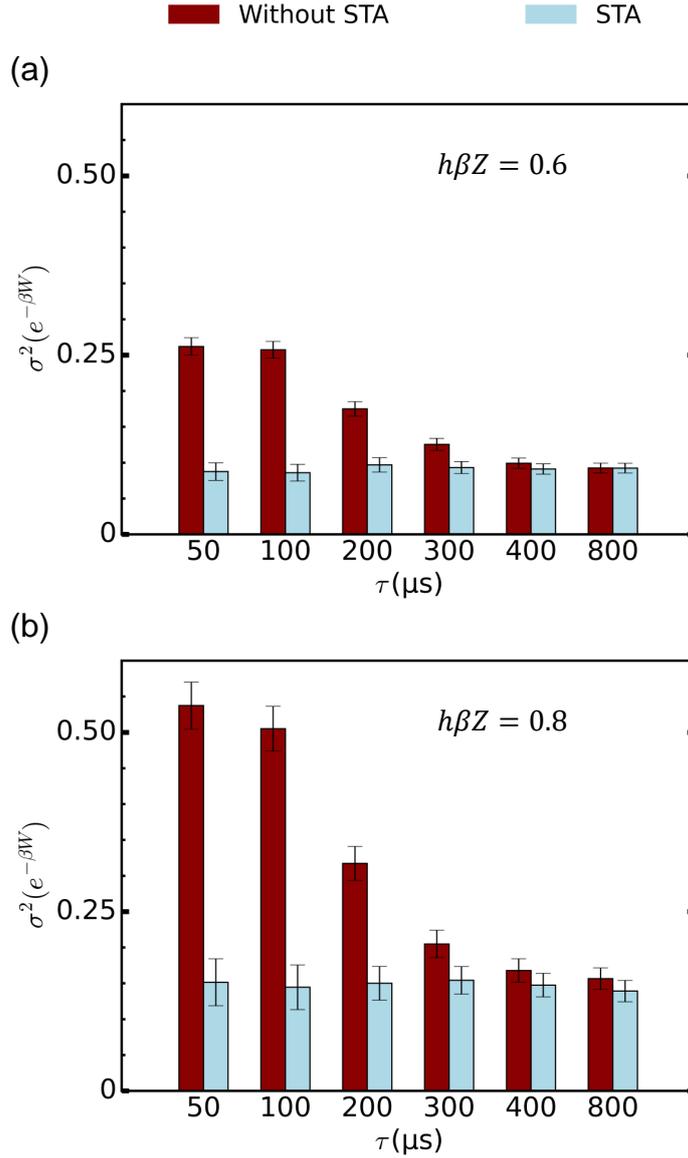


图 5.8 使用与没有使用量子绝热捷径控制的过程中指数功涨落的对比

图注 (a): 有效温度  $h\beta Z = 0.6$  时的过程中指数功涨落。红色的立柱是没有使用量子绝热捷径控制的过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的实验结果。蓝色的立柱是使用量子绝热捷径控制的过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  的实验结果。(b): 有效温度是  $h\beta Z = 0.8$  时的过程中指数功涨落。

绝热捷径过程中的  $\sigma^2(e^{-\beta W})$ 。实验结果证明了量子绝热捷径控制可以在快速的过程中达到指数功涨落下界，为有效利用 Jarzynski 等式估计自由能的变化铺平了道路。

## 5.4 本章小结

本章实验研究了量子过程中指数功涨落与过程绝热程度之间的关系，验证了最小功涨落原理。最小功涨落原理的研究对象是指数功。指数功平均值  $\langle e^{-\beta W} \rangle$

通过 Jarzynski 等式与平衡态自由能变化  $\Delta F$  相关联，提供了一种估计  $\Delta F$  的方法。然而指数功涨落  $\sigma^2(e^{-\beta W})$  会限制这种方法估计  $\Delta F$  的精度。针对这个问题，最小功涨落原理找到了指数功涨落的下界，并提供了达到下界的方法。本章首次开展了对最小功涨落原理的实验研究，观察到指数功涨落随着量子过程趋于绝热达到其下界。此外本章还使用量子绝热捷径控制实现一个快速的过程，并且该过程中指数功涨落可以达到在量子绝热过程中所能达到的下界，为利用 Jarzynski 等式估计平衡态自由能变化提供了实用的方法。

本章工作已发表于 *Phys. Rev. A* **108**, 042423 (2023)<sup>[225]</sup>。

## 第 6 章 总结与展望

量子热力学量的测量与调控是开展量子热力学实验研究的关键技术，对深入研究量子系统在热力学过程中能量与熵的变化具有至关重要的意义。本文基于 NV 色心单自旋体系实现了对  $^{14}\text{N}$  核自旋的高保真度非破坏投影测量和量子绝热捷径控制。在此基础上，本文开展了以下两个量子热力学实验工作：

1. 严格实现了两点测量方案，测量了不同绝热性程度以及不同有效温度下的正向与反向过程中的量子功分布，并通过比较量子功分布与系统平衡态自由能变化实验验证了 Crooks 涨落定理。
2. 研究指数功的涨落与过程绝热性程度的关系，验证了最小功涨落原理。此外还实现了量子绝热捷径控制，在一个快速的过程中把指数功涨落抑制到量子绝热过程中所能达到的下界，为利用 Jarzynski 等式有效地估计系统平衡态自由能变化提供了可行的方法。

由于量子领域中功不能表示成可观测量符<sup>[53]</sup>，因此长期以来缺乏对量子涨落定理的实验验证。直到 2014 年，研究者在液态核磁共振平台<sup>[58]</sup>使用一种干涉法测量量子功，实验验证了 Jarzynski 等式和 Crooks 涨落定理。后来研究者使用预采样方法在离子阱<sup>[59]</sup>，冷原子系综<sup>[60]</sup>，光学平台<sup>[61]</sup>，金刚石氮-空位色心<sup>[62]</sup>等量子体系上测量量子功，验证了一些其它的量子涨落定理。然而这些测量量子功的方法都不直接，测量结果不直观对应于量子功。我们的研究发展了高保真度量子非破坏测量，严格实现了两点测量方案这一测量量子功的标准方案，并用于验证 Crooks 涨落定理，为深入量子热力学实验研究打下了基础。我们的研究还实现了量子绝热捷径控制，并用于研究长期以来没有得到足够重视的指数功， $e^{-\beta W}$ ，的涨落，验证了最小功涨落原理，这一研究结果为调控量子热力学量的涨落提供了思路。

我们的研究的不足之处在于虽然两点测量方案是测量量子功分布检验量子涨落定理的标准方案，但其所要求的投影测量会破坏初态的量子相干性。这阻止了进一步研究初态量子相干性对热力学过程中的影响。针对这一点，人们提出了一些两点测量方案之外的量子功测量方案<sup>[113,226-227]</sup>。尽管这些新方案为量子功的多方面研究提供了可能，它们各自也存在一定的局限性，只专注于量子功的某些特定方面超越两点测量方案的量子功测量仍然是一个有待深入研究的课题。

此外我们当前工作的研究对象还是单比特量子系统，这限制了对更为复杂且丰富的量子热力学现象进行深入探索的可能性。一个构造多量子比特的方案是引入 NV 色心附近与 NV 电子自旋强耦合的  $^{13}\text{C}$  核自旋。目前实验中 NV 色心附近可识别的  $^{13}\text{C}$  核自旋可达到 27 个<sup>[228]</sup>，可用作量子比特的  $^{13}\text{C}$  核自旋可

达到9个<sup>[229]</sup>。这种引入单个NV色心附近的核自旋来实验构造多比特量子系统中的方案在比特数量上存在限制。另一种构造多量子比特的方案是制备多个NV色心之间的纠缠。NV色心之间的直接相互作用非常弱使得直接制备NV色心之间的纠缠几乎不可行。目前实验中通过联合测量<sup>[230]</sup>的方式可以制备两个NV色心之间纠缠，但是制备出来的纠缠态的保真度依然比较低。在NV色心量子体系在构造多量子比特依然充满了挑战。未来我们打算引入NV色心附近的<sup>13</sup>C核自旋组成多比特量子系统。引入<sup>13</sup>C核自旋作为热库可以实验研究开放量子系统中的量子涨落定理，作为实现非厄米过程的辅助比特可以实验研究非厄米量子系统中的量子涨落定理。量子热交换涨落定理和量子热机也可以在引入<sup>13</sup>C核自旋后得到实验研究。本文介绍的量子热力学实验研究装置的另一个发展方向是实现实时的测量反馈控制。实现测量反馈控制可以实验研究量子信息对热力学过程的影响。总之量子热力学是一个新兴的研究领域，还有许多有价值的问题值得人们去探索。

## 参考文献

- [1] EINSTEIN A. Strahlung-emission und-absorption nach der quantentheorie[J]. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1916, 18: 318-328.
- [2] SCOVIL H E D, SCHULZ-DUBOIS E O. Three-level masers as heat engines[J/OL]. Physical Review Letters, 1959, 2: 262-263. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.2.262>.
- [3] ALICKI R. The quantum open system as a model of the heat engine[J/OL]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 1979, 12(5): L103-L107. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0305-4470/12/5/007>.
- [4] KOSLOFF R. A quantum mechanical open system as a model of a heat engine[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 80(4): 1625-1631. <http://dx.doi.org/10.1063/1.446862>.
- [5] KOSLOFF R. Quantum thermodynamics: A dynamical viewpoint[J/OL]. Entropy, 2013, 15(12): 2100-2128. <http://dx.doi.org/10.3390/e15062100>.
- [6] VINJANAMPATHY S, ANDERS J. Quantum thermodynamics[J/OL]. Contemporary Physics, 2016, 57(4): 545-579. <http://dx.doi.org/10.1080/00107514.2016.1201896>.
- [7] GOOLD J, HUBER M, RIERA A, et al. The role of quantum information in thermodynamics—a topical review[J/OL]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2016, 49(14): 143001. <http://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/49/14/143001>.
- [8] BINDER F, CORREA L, GOGOLIN C, et al. Fundamental theories of physics: Thermodynamics in the quantum regime: Fundamental aspects and new directions[M]. Springer Cham, 2018.
- [9] DEFFNER S, CAMPBELL S. Quantum thermodynamics: An introduction to the thermodynamics of quantum information[M]. Morgan & Claypool Publishers, 2019.
- [10] MYERS N M, ABAH O, DEFFNER S. Quantum thermodynamic devices: From theoretical proposals to experimental reality[J/OL]. AVS Quantum Science, 2022, 4(2). <http://dx.doi.org/10.1116/5.0083192>.
- [11] RIGOL M, DUNJKO V, OLSHANII M. Thermalization and its mechanism for generic isolated quantum systems[J/OL]. Nature, 2008, 452(7189): 854-858. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06838>.
- [12] NANDKISHORE R, HUSE D A. Many-body localization and thermalization in quantum statistical mechanics[J/OL]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2015, 6(1): 15-38. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014726>.
- [13] ESPOSITO M, HARBOLA U, MUKAMEL S. Nonequilibrium fluctuations, fluctuation theorems, and counting statistics in quantum systems[J/OL]. Reviews of Modern Physics, 2009,

- 81: 1665-1702. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.1665>.
- [14] CAMPISI M, HÄNGGI P, TALKNER P. Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundations and applications[J/OL]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83: 771-791. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.771>.
- [15] KOSLOFF R, LEVY A. Quantum heat engines and refrigerators: Continuous devices[J/OL]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, 65(1): 365-393. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103724>.
- [16] ÅBERG J. Fully quantum fluctuation theorems[J/OL]. *Physical Review X*, 2018, 8: 011019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.8.011019>.
- [17] BUFFONI L, GHERARDINI S, ZAMBRINI CRUZEIRO E, et al. Third law of thermodynamics and the scaling of quantum computers[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2022, 129: 150602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.150602>.
- [18] CAMPAIOLI F, POLLOCK F A, VINJANAMPATHY S. Quantum batteries[M]. Springer, Cham, 2018: 207-225.
- [19] HÄNGGI P, TALKNER P. The other QFT[J/OL]. *Nature Physics*, 2015, 11(2): 108-110. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys3167>.
- [20] FUNO K, UEDA M, SAGAWA T. Quantum fluctuation theorems[M]. Springer, Cham, 2018: 249-273.
- [21] BUSTAMANTE C, LIPHARDT J, RITORT F. The nonequilibrium thermodynamics of small systems[J/OL]. *Physics Today*, 2005, 58(7): 43-48. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2012462>.
- [22] SEVICK E, PRABHAKAR R, WILLIAMS S R, et al. Fluctuation theorems[J/OL]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2008, 59(1): 603-633. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem.58.032806.104555>.
- [23] JARZYNSKI C. Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale[J/OL]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2011, 2(1): 329-351. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140506>.
- [24] SEIFERT U. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines [J/OL]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(12): 126001. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/75/12/126001>.
- [25] JARZYNSKI C. Nonequilibrium equality for free energy differences[J/OL]. *Physical Review Letters*, 1997, 78: 2690-2693. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2690>.
- [26] JARZYNSKI C. Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach[J/OL]. *Physical Review E*, 1997, 56: 5018-5035. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.56.5018>.
- [27] CROOKS G E. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation

- for free energy differences[J/OL]. *Physical Review E*, 1999, 60: 2721-2726. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2721>.
- [28] JARZYNSKI C, WÓJCIK D K. Classical and quantum fluctuation theorems for heat exchange[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 230602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.230602>.
- [29] EVANS D J, COHEN E G D, MORRISS G P. Probability of second law violations in shearing steady states[J/OL]. *Physical Review Letters*, 1993, 71: 2401-2404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2401>.
- [30] GALLAVOTTI G, COHEN E G D. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics[J/OL]. *Physical Review Letters*, 1995, 74: 2694-2697. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.2694>.
- [31] ALEMANY A, RIBEZZI-CRIVELLARI M, RITORT F. Recent progress in fluctuation theorems and free energy recovery[J/OL]. *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems*, 2013: 155-179. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527658701.ch5>.
- [32] TASAKI H. Jarzynski relations for quantum systems and some applications[A/OL]. 2000. arXiv: cond-mat/0009244. <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0009244>.
- [33] KURCHAN J. A quantum fluctuation theorem[A/OL]. 2001. ArXiv: cond-mat/0007360. <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0007360>.
- [34] MUKAMEL S. Quantum extension of the Jarzynski relation: Analogy with stochastic dephasing[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2003, 90: 170604. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.170604>.
- [35] CAMPISI M, TALKNER P, HÄNGGI P. Fluctuation theorem for arbitrary open quantum systems[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 210401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.210401>.
- [36] DEFFNER S, LUTZ E. Nonequilibrium entropy production for open quantum systems[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2011, 107: 140404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.140404>.
- [37] ALLAHVERDYAN A E. Nonequilibrium quantum fluctuations of work[J/OL]. *Physical Review E*, 2014, 90: 032137. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.032137>.
- [38] SOLINAS P, GASPARINETTI S. Full distribution of work done on a quantum system for arbitrary initial states[J/OL]. *Physical Review E*, 2015, 92: 042150. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.042150>.
- [39] KAWAMOTO T, HATANO N. Test of fluctuation theorems in non-markovian open quantum systems[J/OL]. *Physical Review E*, 2011, 84: 031116. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.84.031116>.

- [40] LEGGIO B, NAPOLI A, BREUER H P, et al. Fluctuation theorems for non-markovian quantum processes[J/OL]. *Physical Review E*, 2013, 87: 032113. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.032113>.
- [41] WHITNEY R S. Non-markovian quantum thermodynamics: Laws and fluctuation theorems [J/OL]. *Physical Review B*, 2018, 98: 085415. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.085415>.
- [42] MORIKUNI Y, TASAKI H. Quantum Jarzynski-Sagawa-Ueda relations[J/OL]. *Journal of Statistical Physics*, 2011, 143(1): 1-10. <http://dx.doi.org/10.1007/s10955-011-0153-7>.
- [43] FUNO K, WATANABE Y, UEDA M. Integral quantum fluctuation theorems under measurement and feedback control[J/OL]. *Physical Review E*, 2013, 88: 052121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.052121>.
- [44] FUNO K, MURASHITA Y, UEDA M. Quantum nonequilibrium equalities with absolute irreversibility[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2015, 17(7): 075005. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/17/7/075005>.
- [45] LIPHARDT J, DUMONT S, SMITH S B, et al. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality[J/OL]. *Science*, 2002, 296 (5574): 1832-1835. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1071152>.
- [46] COLLIN D, RITORT F, JARZYNSKI C, et al. Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of rna folding free energies[J/OL]. *Nature*, 2005, 437(7056): 231-234. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04061>.
- [47] HARRIS N C, SONG Y, KIANG C H. Experimental free energy surface reconstruction from single-molecule force spectroscopy using Jarzynski's equality[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2007, 99: 068101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.068101>.
- [48] BERG J. Out-of-equilibrium dynamics of gene expression and the Jarzynski equality[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 188101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.188101>.
- [49] WANG G M, REID J C, CARBERRY D M, et al. Experimental study of the fluctuation theorem in a nonequilibrium steady state[J/OL]. *Physical Review E*, 2005, 71: 046142. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.046142>.
- [50] BLICKLE V, SPECK T, HELDEN L, et al. Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent nonharmonic potential[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2006, 96: 070603. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.070603>.
- [51] DOUARCHE F, CILIBERTO S, PETROSYAN A, et al. An experimental test of the Jarzynski equality in a mechanical experiment[J/OL]. *Europhysics Letters*, 2005, 70(5): 593-599. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2005-10024-4>.

- [52] SAIRA O P, YOON Y, TANTTU T, et al. Test of the Jarzynski and Crooks fluctuation relations in an electronic system[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2012, 109: 180601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.180601>.
- [53] TALKNER P, LUTZ E, HÄNGGI P. Fluctuation theorems: Work is not an observable[J/OL]. *Physical Review E*, 2007, 75: 050102. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.050102>.
- [54] DEBARBA T, MANZANO G, GURYANOVA Y, et al. Work estimation and work fluctuations in the presence of non-ideal measurements[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2019, 21 (11): 113002. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/ab4d9d>.
- [55] DORNER R, CLARK S R, HEANEY L, et al. Extracting quantum work statistics and fluctuation theorems by single-qubit interferometry[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 230601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.230601>.
- [56] MAZZOLA L, DE CHIARA G, PATERNOSTRO M. Measuring the characteristic function of the work distribution[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 230602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.230602>.
- [57] RONCAGLIA A J, CERISOLA F, PAZ J P. Work measurement as a generalized quantum measurement[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2014, 113: 250601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.250601>.
- [58] BATALHÃO T B, SOUZA A M, MAZZOLA L, et al. Experimental reconstruction of work distribution and study of fluctuation relations in a closed quantum system[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2014, 113: 140601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.140601>.
- [59] AN S, ZHANG J N, UM M, et al. Experimental test of the quantum Jarzynski equality with a trapped-ion system[J/OL]. *Nature Physics*, 2015, 11(2): 193-199. <https://www.nature.com/articles/nphys3197>.
- [60] CERISOLA F, MARGALIT Y, MACHLUF S, et al. Using a quantum work meter to test non-equilibrium fluctuation theorems[J/OL]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1241. <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01308-7>.
- [61] DE ARAÚJO R M, HÄFFNER T, BERNARDI R, et al. Experimental study of quantum thermodynamics using optical vortices[J/OL]. *Journal of Physics Communications*, 2018, 2 (3): 035012. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2399-6528/aab178/meta>.
- [62] HERNÁNDEZ-GÓMEZ S, STAUDENMAIER N, CAMPISI M, et al. Experimental test of fluctuation relations for driven open quantum systems with an NV center[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2021, 23(6): 065004. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/abfc6a/meta>.

- [63] HAHN D, DUPONT M, SCHMITT M, et al. Quantum many-body Jarzynski equality and dissipative noise on a digital quantum computer[J/OL]. *Physical Review X*, 2023, 13: 041023. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.13.041023>.
- [64] GUÉRY-ODELIN D, RUSCHHAUPT A, KIELY A, et al. Shortcuts to adiabaticity: Concepts, methods, and applications[J/OL]. *Reviews of Modern Physics*, 2019, 91: 045001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045001>.
- [65] DENG J, WANG Q H, LIU Z, et al. Boosting work characteristics and overall heat-engine performance via shortcuts to adiabaticity: Quantum and classical systems[J/OL]. *Physical Review E*, 2013, 88: 062122. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.062122>.
- [66] CAMPO A D, GOOLD J, PATERNOSTRO M. More bang for your buck: Super-adiabatic quantum engines[J/OL]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6208. <https://www.nature.com/articles/srep06208>.
- [67] ÇAKMAK B, MÜSTECAPLIOĞLU Ö E. Spin quantum heat engines with shortcuts to adiabaticity[J/OL]. *Physical Review E*, 2019, 99: 032108. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.99.032108>.
- [68] PETERSON J P S, BATALHÃO T B, HERRERA M, et al. Experimental characterization of a spin quantum heat engine[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2019, 123: 240601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.240601>.
- [69] BOUTON Q, NETTERSHEIM J, BURGARDT S, et al. A quantum heat engine driven by atomic collisions[J/OL]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2063. <https://www.nature.com/articles/s41467-021-22222-z>.
- [70] XIAO G, GONG J. Suppression of work fluctuations by optimal control: An approach based on Jarzynski's equality[J/OL]. *Physical Review E*, 2014, 90: 052132. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.052132>.
- [71] XIAO G, GONG J. Principle of minimal work fluctuations[J/OL]. *Physical Review E*, 2015, 92: 022130. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.022130>.
- [72] JARAMILLO J D, DENG J, GONG J. Quantum work fluctuations in connection with the Jarzynski equality[J/OL]. *Physical Review E*, 2017, 96: 042119. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.96.042119>.
- [73] DE ROECK W, MAES C. Quantum version of free-energy–irreversible-work relations [J/OL]. *Physical Review E*, 2004, 69: 026115. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.69.026115>.
- [74] ESPOSITO M, MUKAMEL S. Fluctuation theorems for quantum master equations[J/OL]. *Physical Review E*, 2006, 73: 046129. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.73.046129>.

- [75] TALKNER P, HÄNGGI P. The Tasaki–Crooks quantum fluctuation theorem[J/OL]. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2007, 40(26): F569. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1751-8113/40/26/F08/meta>.
- [76] CROOKS G E. On the Jarzynski relation for dissipative quantum dynamics[J/OL]. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2008, 2008(10): P10023. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-5468/2008/10/P10023>.
- [77] AKAGAWA S, HATANO N. The exchange fluctuation theorem in quantum mechanics[J/OL]. *Progress of Theoretical Physics*, 2009, 121(6): 1157-1172. <https://academic.oup.com/ptp/article/121/6/1157/2938669>.
- [78] ESPOSITO M, VAN DEN BROECK C. Three detailed fluctuation theorems[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 090601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.090601>.
- [79] CAMPISI M, TALKNER P, HÄNGGI P. Fluctuation theorems for continuously monitored quantum fluxes[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 140601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.140601>.
- [80] KAFRI D, DEFFNER S. Holevo’s bound from a general quantum fluctuation theorem[J/OL]. *Physical Review A*, 2012, 86: 044302. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.86.044302>.
- [81] CAMPISI M. Quantum fluctuation relations for ensembles of wave functions[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(11): 115008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/15/11/115008>.
- [82] LEGGIO B, NAPOLIA A, MESSINA A, et al. Entropy production and information fluctuations along quantum trajectories[J/OL]. *Physical Review A*, 2013, 88: 042111. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.88.042111>.
- [83] WATANABE G, VENKATESH B P, TALKNER P, et al. Quantum fluctuation theorems and generalized measurements during the force protocol[J/OL]. *Physical Review E*, 2014, 89: 032114. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.032114>.
- [84] SHIRAIISHI N, SAGAWA T. Fluctuation theorem for partially masked nonequilibrium dynamics[J/OL]. *Physical Review E*, 2015, 91: 012130. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.91.012130>.
- [85] JARZYNSKI C, QUAN H T, RAHAV S. Quantum-classical correspondence principle for work distributions[J/OL]. *Physical Review X*, 2015, 5: 031038. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.5.031038>.
- [86] IYODA E, KANEKO K, SAGAWA T. Fluctuation theorem for many-body pure quantum states[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2017, 119: 100601. <https://link.aps.org/doi/10.1103>

- /PhysRevLett.119.100601.
- [87] BENDER C M, BRODY D C, MEISTER B K. Quantum mechanical Carnot engine[J/OL]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2000, 33(24): 4427. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0305-4470/33/24/302/meta>.
- [88] FELDMANN T, KOSLOFF R. Quantum four-stroke heat engine: Thermodynamic observables in a model with intrinsic friction[J/OL]. Physical Review E, 2003, 68: 016101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.68.016101>.
- [89] LINDEN N, POPESCU S, SKRZYPCZYK P. How small can thermal machines be? the smallest possible refrigerator[J/OL]. Physical Review Letters, 2010, 105: 130401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.130401>.
- [90] LEVY A, KOSLOFF R. Quantum absorption refrigerator[J/OL]. Physical Review Letters, 2012, 108: 070604. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.070604>.
- [91] ALICKI R, FANNES M. Entanglement boost for extractable work from ensembles of quantum batteries[J/OL]. Physical Review E, 2013, 87: 042123. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.042123>.
- [92] LEVY A, DIÓSI L, KOSLOFF R. Quantum flywheel[J/OL]. Physical Review A, 2016, 93: 052119. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.052119>.
- [93] ROULET A, NIMMRICHTER S, ARRAZOLA J M, et al. Autonomous rotor heat engine [J/OL]. Physical Review E, 2017, 95: 062131. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.062131>.
- [94] HOFER P P, BRASK J B, PERARNAU-LLOBET M, et al. Quantum thermal machine as a thermometer[J/OL]. Physical Review Letters, 2017, 119: 090603. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.090603>.
- [95] KIEU T D. The second law, Maxwell's demon, and work derivable from quantum heat engines[J/OL]. Physical Review Letters, 2004, 93: 140403. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.140403>.
- [96] ANDERS J, GIOVANNETTI V. Thermodynamics of discrete quantum processes[J/OL]. New Journal of Physics, 2013, 15(3): 033022. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/15/3/033022/meta>.
- [97] ALICKI R, LENDI K. Quantum dynamical semigroups and applications[M]. Springer Berlin, Heidelberg, 2007.
- [98] CARMICHAEL H. An open systems approach to quantum optics: Lectures presented at the université libre de bruxelles october 28 to november 4, 1991[M]. Springer Berlin, Heidelberg, 1993.
- [99] BRASIL C A, FANCHINI F F, NAPOLITANO R D J. A simple derivation of the Lindblad

- equation[J/OL]. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2013, 35: 01-09. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172013000100003>.
- [100] ALBERT V V. Lindbladians with multiple steady states: theory and applications[A/OL]. 2018. ArXiv: quant-ph/1802.00010. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1802.00010>.
- [101] LINDBLAD G. On the generators of quantum dynamical semigroups[J/OL]. *Communications in Mathematical Physics*, 1976, 48: 119-130. <https://link.springer.com/article/10.1007/bf01608499>.
- [102] GORINI V, KOSSAKOWSKI A, SUDARSHAN E C G. Completely positive dynamical semigroups of N-level systems[J/OL]. *Journal of Mathematical Physics*, 1976, 17(5): 821-825. <https://doi.org/10.1063/1.522979>.
- [103] RIVAS A. Strong coupling thermodynamics of open quantum systems[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2020, 124: 160601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.160601>.
- [104] GUARNIERI G, MORRONE D, ÇAKMAK B, et al. Non-equilibrium steady-states of memoryless quantum collision models[J/OL]. *Physics Letters A*, 2020, 384(24): 126576. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126576>.
- [105] ALIPOUR S, REZAKHANI A T, CHENU A, et al. Entropy-based formulation of thermodynamics in arbitrary quantum evolution[J/OL]. *Physical Review A*, 2022, 105: L040201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.105.L040201>.
- [106] AHMADI B, SALIMI S, KHORASHAD A. On the contribution of work or heat in exchanged energy via interaction in open bipartite quantum systems[J/OL]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 160. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-27156-0>.
- [107] COLLA A, BREUER H P. Open-system approach to nonequilibrium quantum thermodynamics at arbitrary coupling[J/OL]. *Physical Review A*, 2022, 105: 052216. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.105.052216>.
- [108] HUANG S, SUN C, PUROHIT P K, et al. Harnessing fluctuation theorems to discover free energy and dissipation potentials from non-equilibrium data[J/OL]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2021, 149: 104323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2021.104323>.
- [109] EVANS L C. *Partial differential equations: Vol. 19[M]*. American Mathematical Society, 2022.
- [110] QUAN H T, LIU Y X, SUN C P, et al. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines[J/OL]. *Physical Review E*, 2007, 76: 031105. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.031105>.
- [111] QUAN H T. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. ii.[J/OL]. *Physical Review E*, 2009, 79: 041129. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.041129>.
- [112] LIN B, CHEN J. Performance analysis of an irreversible quantum heat engine working with

- harmonic oscillators[J/OL]. *Physical Review E*, 2003, 67: 046105. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.046105>.
- [113] MICADEI K, LANDI G T, LUTZ E. Quantum fluctuation theorems beyond two-point measurements[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2020, 124: 090602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.090602>.
- [114] BENDER C M, BOETTCHER S. Real spectra in non-hermitian hamiltonians having  $\mathcal{PT}$  symmetry[J/OL]. *Physical Review Letters*, 1998, 80: 5243-5246. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.5243>.
- [115] EL-GANAINY R, MAKRIS K G, KHAJAVIKHAN M, et al. Non-hermitian physics and  $\mathcal{PT}$  symmetry[J/OL]. *Nature Physics*, 2018, 14(1): 11-19. <https://www.nature.com/articles/nphys4323>.
- [116] ASHIDA Y, GONG Z, UEDA M. Non-hermitian physics[J/OL]. *Advances in Physics*, 2020, 69(3): 249-435. <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2021.1876991>.
- [117] MOSTAFAZADEH A. Time-dependent pseudo-hermitian hamiltonians defining a unitary quantum system and uniqueness of the metric operator[J/OL]. *Physics Letters B*, 2007, 650(2-3): 208-212. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2007.04.064>.
- [118] FRING A, FRITH T. Exact analytical solutions for time-dependent hermitian hamiltonian systems from static unobservable non-hermitian hamiltonians[J/OL]. *Physical Review A*, 2017, 95: 010102. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.95.010102>.
- [119] GONG J, WANG Q H. Time-dependent  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics[J/OL]. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2013, 46(48): 485302. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1751-8113/46/48/485302/meta>.
- [120] ZHANG D J, WANG Q H, GONG J. Time-dependent  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics in generic non-hermitian systems[J/OL]. *Physical Review A*, 2019, 100: 062121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.100.062121>.
- [121] DEFFNER S, SAXENA A. Jarzynski equality in  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2015, 114: 150601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.150601>.
- [122] ZENG M, YONG E H. Crooks fluctuation theorem in  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics [J/OL]. *Journal of Physics Communications*, 2017, 1(3): 031001. <http://dx.doi.org/10.1088/2399-6528/aa8f26>.
- [123] LANDAUER R. Irreversibility and heat generation in the computing process[J/OL]. *IBM Journal of Research and Development*, 1961, 5(3): 183-191. <http://dx.doi.org/10.1147/rd.53.0183>.
- [124] BENNETT C H. The thermodynamics of computation—a review[J/OL]. *International Jour-*

- nal of Theoretical Physics, 1982, 21(12): 905-940. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02084158>. DOI: 10.1007/bf02084158.
- [125] LANDAUER R. Information is physical[J/OL]. *Physics Today*, 1991, 44(5): 23-29. <http://dx.doi.org/10.1063/1.881299>.
- [126] SAGAWA T, UEDA M. Second law of thermodynamics with discrete quantum feedback control[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 080403. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.080403>.
- [127] SCULLY M O, ZUBAIRY M S, AGARWAL G S, et al. Extracting work from a single heat bath via vanishing quantum coherence[J/OL]. *Science*, 2003, 299(5608): 862-864. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1078955>.
- [128] SMITH C C. When and how much to reproduce: The trade-off between power and efficiency [J/OL]. *American Zoologist*, 1976, 16(4): 763-774. <http://dx.doi.org/10.1093/icb/16.4.763>.
- [129] SHIRAIISHI N, SAITO K, TASAKI H. Universal trade-off relation between power and efficiency for heat engines[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2016, 117: 190601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.190601>.
- [130] UZDIN R, KOSLOFF R. Universal features in the efficiency at maximal work of hot quantum Otto engines[J/OL]. *Europhysics Letters*, 2014, 108(4): 40001. <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/108/40001>.
- [131] CURZON F L, AHLBORN B. Efficiency of a Carnot engine at maximum power output [J/OL]. *American Journal of Physics*, 1975, 43(1): 22-24. <http://dx.doi.org/10.1119/1.10023>.
- [132] VAN DEN BROECK C. Thermodynamic efficiency at maximum power[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(19). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.190602>.
- [133] ROSSNAGEL J, ABAH O, SCHMIDT-KALER F, et al. Nanoscale heat engine beyond the Carnot limit[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 030602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.030602>.
- [134] SZILARD L. Über die entropieverminderung in einem thermodynamischen system bei eingriffen intelligenter wesen[J/OL]. *Zeitschrift für Physik*, 1929, 53(11–12): 840-856. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01341281>.
- [135] LLOYD S. Quantum-mechanical Maxwell's demon[J/OL]. *Physical Review A*, 1997, 56: 3374-3382. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.56.3374>.
- [136] ZUREK W H. Quantum discord and Maxwell's demons[J/OL]. *Physical Review A*, 2003, 67: 012320. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.67.012320>.
- [137] KIM S W, SAGAWA T, DE LIBERATO S, et al. Quantum Szilard engine[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 070401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.070401>.

- [138] POLKOVNIKOV A, SENGUPTA K, SILVA A, et al. Colloquium: Nonequilibrium dynamics of closed interacting quantum systems[J/OL]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83: 863-883. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.863>.
- [139] EISERT J, FRIESDORF M, GOGOLIN C. Quantum many-body systems out of equilibrium [J/OL]. *Nature Physics*, 2015, 11(2): 124-130. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys3215>.
- [140] D'ALESSIO L, KAFRI Y, POLKOVNIKOV A, et al. From quantum chaos and eigenstate thermalization to statistical mechanics and thermodynamics[J/OL]. *Advances in Physics*, 2016, 65(3): 239-362. <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2016.1198134>.
- [141] DEUTSCH J M. Eigenstate thermalization hypothesis[J/OL]. *Reports on Progress in Physics*, 2018, 81(8): 082001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/aac9f1>.
- [142] ABANIN D A, ALTMAN E, BLOCH I, et al. Colloquium: Many-body localization, thermalization, and entanglement[J/OL]. *Reviews of Modern Physics*, 2019, 91: 021001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.021001>.
- [143] SREDNICKI M. Chaos and quantum thermalization[J/OL]. *Physical Review E*, 1994, 50: 888-901. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.50.888>.
- [144] RIGOL M, SREDNICKI M. Alternatives to eigenstate thermalization[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 110601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.110601>.
- [145] RIGOL M. Breakdown of thermalization in finite one-dimensional systems[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 100403. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.100403>.
- [146] GOUR G, MÜLLER M P, NARASIMHACHAR V, et al. The resource theory of informational nonequilibrium in thermodynamics[J/OL]. *Physics Reports*, 2015, 583: 1-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2015.04.003>.
- [147] NG N H Y, WOODS M P. Resource theory of quantum thermodynamics: Thermal operations and second laws[M]. Springer, Cham, 2018: 625-650.
- [148] LOSTAGLIO M. An introductory review of the resource theory approach to thermodynamics [J/OL]. *Reports on Progress in Physics*, 2019, 82(11): 114001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/ab46e5>.
- [149] CHITAMBAR E, GOUR G. Quantum resource theories[J/OL]. *Reviews of Modern Physics*, 2019, 91: 025001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.025001>.
- [150] BRANDÃO F G S L, HORODECKI M, OPPENHEIM J, et al. Resource theory of quantum states out of thermal equilibrium[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2013, 111: 250404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.250404>.
- [151] GOUR G. Role of quantum coherence in thermodynamics[J/OL]. *PRX Quantum*, 2022, 3: 040323. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PRXQuantum.3.040323>.

- [152] LOSTAGLIO M, JENNINGS D, RUDOLPH T. Description of quantum coherence in thermodynamic processes requires constraints beyond free energy[J/OL]. *Nature Communications*, 2015, 6(1). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7383>.
- [153] SAPIENZA F, CERISOLA F, RONCAGLIA A J. Correlations as a resource in quantum thermodynamics[J/OL]. *Nature Communications*, 2019, 10(1). <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10572-8>.
- [154] MANZANO G, PLASTINA F, ZAMBRINI R. Optimal work extraction and thermodynamics of quantum measurements and correlations[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2018, 121: 120602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.120602>.
- [155] KWON H, JEONG H, JENNINGS D, et al. Clock–work trade-off relation for coherence in quantum thermodynamics[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2018, 120: 150602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.150602>.
- [156] FAIST P, RENNER R. Fundamental work cost of quantum processes[J/OL]. *Physical Review X*, 2018, 8: 021011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.8.021011>.
- [157] NEUMANN P, BECK J, STEINER M, et al. Single-shot readout of a single nuclear spin[J/OL]. *Science*, 2010, 329(5991): 542-544. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1189075>.
- [158] PEZZAGNA S, MEIJER J. Quantum computer based on color centers in diamond[J/OL]. *Applied Physical Reviews*, 2021, 8(1). <http://dx.doi.org/10.1063/5.0007444>.
- [159] CHEN M, MENG C, ZHANG Q, et al. Quantum metrology with single spins in diamond under ambient conditions[J/OL]. *National Science Review*, 2018, 5: 346-355. DOI: 10.1093/NSR/NWX121.
- [160] WALDHERR G, NEUMANN P, HUELGA S F, et al. Violation of a temporal Bell inequality for single spins in a diamond defect center[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2011, 107: 090401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.090401>.
- [161] BAR-GILL N. NV color centers in diamond as a platform for quantum thermodynamics[M]. Springer, Cham, 2018: 983-998.
- [162] FU Y, LIU W, YE X, et al. Experimental investigation of quantum correlations in a two-qutrit spin system[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2022, 129: 100501. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.100501>.
- [163] ZAITSEV A M. Optical properties of diamond: a data handbook[M]. Springer Berlin, Heidelberg, 2013.
- [164] DRÉAU A, SPINICELLI P, MAZE J R, et al. Single-shot readout of multiple nuclear spin qubits in diamond under ambient conditions[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 060502. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.060502>.
- [165] LIU G Q, XING J, MA W L, et al. Single-shot readout of a nuclear spin weakly coupled to

- a nitrogen-vacancy center at room temperature[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2017, 118: 150504. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.150504>.
- [166] GIARDINI A, TYDINGS J. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation [J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1962, 47(11-12): 1393-1421.
- [167] WANG W, MOSES T, LINARES R C, et al. Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (cvd) method[J]. *Gems & Gemology*, 2003, 39(4): 268-83.
- [168] BALMER R S, BRANDON J R, CLEWES S L, et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications[J/OL]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364221. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364221>.
- [169] CLARK C D, MITCHELL E W J. Radiation induced defects in diamond[J/OL]. *Radiation Effects*, 1971, 9(3-4): 219-234. <http://dx.doi.org/10.1080/00337577108231052>.
- [170] MEIJER J, BURCHARD B, DOMHAN M, et al. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation[J/OL]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(26). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2103389>.
- [171] DYER H B, RAAL F A, DU PREEZ L, et al. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond[J/OL]. *Philosophical Magazine*, 1965, 11(112): 763-774. <http://dx.doi.org/10.1080/14786436508230081>.
- [172] DAVIES G, HAMER M. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 1976, 348 (1653): 285-298.
- [173] VAN OORT E, MANSON N, GLASBEEK M. Optically detected spin coherence of the diamond NV centre in its triplet ground state[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21(23): 4385.
- [174] GRUBER A, DRÄBENSTEDT A, TIETZ C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers[J/OL]. *Science*, 1997, 276(5321): 2012-2014. <http://dx.doi.org/10.1126/science.276.5321.2012>.
- [175] JELEZKO F, GAEBEL T, POPA I, et al. Observation of coherent oscillations in a single electron spin[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 076401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.076401>.
- [176] HAUF M V, GROTZ B, NAYDENOV B, et al. Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond[J/OL]. *Physical Review B*, 2011, 83: 081304. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.081304>.
- [177] GROTZ B, HAUF M V, DANKERL M, et al. Charge state manipulation of qubits in diamond [J/OL]. *Nature Communications*, 2012, 3(1). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1729>.

- [178] SCHREYVOGEL C, POLYAKOV V, WUNDERLICH R, et al. Active charge state control of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions[J/OL]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 12160. <http://dx.doi.org/10.1038/srep12160>.
- [179] DOHERTY M W, MANSON N B, DELANEY P, et al. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond[J/OL]. *Physics Reports*, 2013, 528(1): 1-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001>.
- [180] WALDHERR G, BECK J, STEINER M, et al. Dark states of single nitrogen-vacancy centers in diamond unraveled by single shot NMR[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 157601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.157601>.
- [181] ASLAM N, WALDHERR G, NEUMANN P, et al. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(1): 013064. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013064>.
- [182] GALI A, SIMON T, LOWTHER J E. An ab initio study of local vibration modes of the nitrogen-vacancy center in diamond[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(2): 025016. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025016>.
- [183] GALI A, FYTA M, KAXIRAS E. Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors[J/OL]. *Physical Review B*, 2008, 77: 155206. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155206>.
- [184] MAZE J R, GALI A, TOGAN E, et al. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(2): 025025. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025025>.
- [185] BATALOV A, JACQUES V, KAISER F, et al. Low temperature studies of the excited-state structure of negatively charged nitrogen-vacancy color centers in diamond[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 195506. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.195506>.
- [186] BASSETT L C, HEREMANS F J, CHRISTLE D J, et al. Ultrafast optical control of orbital and spin dynamics in a solid-state defect[J/OL]. *Science*, 2014, 345(6202): 1333-1337. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1255541>.
- [187] DOHERTY M W, DOLDE F, FEDDER H, et al. Theory of the ground-state spin of the NV<sup>-</sup> center in diamond[J/OL]. *Physical Review B*, 2012, 85: 205203. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.205203>.
- [188] ACOSTA V M, BAUCH E, LEDBETTER M P, et al. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 070801. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.070801>.

- [189] NEUMANN P, JAKOBI I, DOLDE F, et al. High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond[J/OL]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2738-2742. <http://dx.doi.org/10.1021/nl401216y>.
- [190] TOYLI D M, DE LAS CASAS C F, CHRISTLE D J, et al. Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond[J/OL]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(21): 8417-8421. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1306825110>.
- [191] KUCSKO G, MAURER P C, YAO N Y, et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell [J/OL]. *Nature*, 2013, 500(7460): 54-58. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12373>.
- [192] FU K M C, SANTORI C, BARCLAY P E, et al. Observation of the dynamic Jahn-Teller effect in the excited states of nitrogen-vacancy centers in diamond[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 256404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.256404>.
- [193] ROGERS L J, MCMURTRIE R L, SELLARS M J, et al. Time-averaging within the excited state of the nitrogen-vacancy centre in diamond[J/OL]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(6): 063007. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/6/063007>.
- [194] FUCHS G D, DOBROVITSKI V V, HANSON R, et al. Excited-state spectroscopy using single spin manipulation in diamond[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 117601. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.117601>.
- [195] CHILDRESS L, TAYLOR J M, SØRENSEN A S, et al. Fault-tolerant quantum repeaters with minimal physical resources and implementations based on single-photon emitters[J/OL]. *Physical Review A*, 2005, 72: 052330. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72.052330>.
- [196] CHILDRESS L, GURUDEV DUTT M V, TAYLOR J M, et al. Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond[J/OL]. *Science*, 2006, 314(5797): 281-285. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1131871>.
- [197] DUTT M V G, CHILDRESS L, JIANG L, et al. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond[J/OL]. *Science*, 2007, 316(5829): 1312-1316. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1139831>.
- [198] MAZE J R, TAYLOR J M, LUKIN M D. Electron spin decoherence of single nitrogen-vacancy defects in diamond[J/OL]. *Physical Review B*, 2008, 78: 094303. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.094303>.
- [199] MIZUOCHI N, NEUMANN P, REMPP F, et al. Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density[J/OL]. *Physical Review B*, 2009, 80: 041201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.041201>.
- [200] JAHNKE K D, NAYDENOV B, TERAJI T, et al. Long coherence time of spin qubits in  $^{12}\text{C}$

- enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond[J/OL]. Applied Physics Letters, 2012, 101(1): 012405. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4731778>.
- [201] HE X F, MANSON N B, FISK P T H. Paramagnetic resonance of photoexcited N-V defects in diamond. ii. hyperfine interaction with the  $^{14}\text{N}$  nucleus[J/OL]. Physical Review B, 1993, 47: 8816-8822. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.8816>.
- [202] SMELTZER B, MCINTYRE J, CHILDRESS L. Robust control of individual nuclear spins in diamond[J/OL]. Physical Review A, 2009, 80: 050302. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.050302>.
- [203] PFENDER M, ASLAM N, SIMON P, et al. Protecting a diamond quantum memory by charge state control[J/OL]. Nano Letters, 2017, 17(10): 5931-5937. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01796>.
- [204] CHEN M, HIROSE M, CAPPELLARO P. Measurement of transverse hyperfine interaction by forbidden transitions[J/OL]. Physical Review B, 2015, 92: 020101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.020101>.
- [205] SANGTAWESIN S, MCLELLAN C A, MYERS B A, et al. Hyperfine-enhanced gyromagnetic ratio of a nuclear spin in diamond[J/OL]. New Journal of Physics, 2016, 18(8): 083016. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/18/8/083016>.
- [206] GOLDMAN M L, SIPAHIGIL A, DOHERTY M W, et al. Phonon-induced population dynamics and intersystem crossing in nitrogen-vacancy centers[J/OL]. Physical Review Letters, 2015, 114: 145502. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.145502>.
- [207] KEHAYIAS P, DOHERTY M W, ENGLISH D, et al. Infrared absorption band and vibronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond[J/OL]. Physical Review B, 2013, 88: 165202. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.165202>.
- [208] GOLDMAN M L, DOHERTY M W, SIPAHIGIL A, et al. State-selective intersystem crossing in nitrogen-vacancy centers[J/OL]. Physical Review B, 2015, 91: 165201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.165201>.
- [209] ULBRICHT R, LOH Z H. Excited-state lifetime of the  $\text{NV}^-$  infrared transition in diamond [J/OL]. Physical Review B, 2018, 98: 094309. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.094309>.
- [210] ROBLEDO L, BERNIEN H, SAR T V D, et al. Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond[J/OL]. New Journal of Physics, 2011, 13(2): 025013. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025013>.
- [211] THIERING G M H, GALI A. Theory of the optical spin-polarization loop of the nitrogen-vacancy center in diamond[J/OL]. Physical Review B, 2018, 98: 085207. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.085207>.

- [212] XU N, TIAN Y, CHEN B, et al. Dynamically polarizing spin register of N-V centers in diamond using chopped laser pulses[J/OL]. *Physical Review Applied*, 2019, 12: 024055. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.12.024055>.
- [213] SONG Y, TIAN Y, HU Z, et al. Pulse-width-induced polarization enhancement of optically pumped N-V electron spin in diamond[J/OL]. *Photonics Research*, 2020, 8(8): 1289. <http://dx.doi.org/10.1364/PRJ.386983>. DOI: 10.1364/prj.386983.
- [214] GUPTA A, HACQUEBARD L, CHILDRESS L. Efficient signal processing for time-resolved fluorescence detection of nitrogen-vacancy spins in diamond[J/OL]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2016, 33(3): B28. <http://dx.doi.org/10.1364/josab.33.000b28>.
- [215] HOPPER D, SHULEVITZ H, BASSETT L. Spin readout techniques of the nitrogen-vacancy center in diamond[J/OL]. *Micromachines*, 2018, 9(9): 437. <http://dx.doi.org/10.3390/mi9090437>.
- [216] STEINER M, NEUMANN P, BECK J, et al. Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond[J/OL]. *Physical Review B*, 2010, 81: 035205. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.035205>.
- [217] POGGIALI F, CAPPELLARO P, FABBRI N. Measurement of the excited-state transverse hyperfine coupling in NV centers via dynamic nuclear polarization[J/OL]. *Physical Review B*, 2017, 95: 195308. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.195308>.
- [218] TAYLOR J M, CAPPELLARO P, CHILDRESS L, et al. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution[J/OL]. *Nature Physics*, 2008, 4(10): 810-816. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1075>.
- [219] SOSHENKO V, COJOCARU I, BOLSHEDVORSKII S, et al. Measurement of the longitudinal relaxation time for the nitrogen nuclear spin in a nitrogen-vacancy colour centre of diamond[J/OL]. *Quantum Electronics*, 2021, 51: 1144 - 1147. <http://dx.doi.org/10.1070/qel17654>.
- [220] CHENG W, LIU W, NIU Z, et al. Experimental test of the Crooks fluctuation theorem in a single nuclear spin[J/OL]. *Phys Rev A*, 2024, 109: L020401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.109.L020401>.
- [221] PIETZONKA P, SEIFERT U. Universal trade-off between power, efficiency, and constancy in steady-state heat engines[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2018, 120: 190602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.190602>.
- [222] GORE J, RITORT F, BUSTAMANTE C. Bias and error in estimates of equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements[J/OL]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(22): 12564-12569. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1635159100>.

- [223] BERRY M V. Transitionless quantum driving[J/OL]. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2009, 42(36): 365303. <http://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/42/36/365303>.
- [224] CHEN X, LIZUAIN I, RUSCHHAUPT A, et al. Shortcut to adiabatic passage in two- and three-level atoms[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 123003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.123003>.
- [225] CHENG W, LIU W, WU Y, et al. Experimental study on the principle of minimal work fluctuations[J/OL]. *Phys Rev A*, 2023, 108: 042423. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.108.042423>.
- [226] ALHAMBRA A M, MASANES L, OPPENHEIM J, et al. Fluctuating work: From quantum thermodynamical identities to a second law equality[J/OL]. *Physical Review X*, 2016, 6: 041017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.6.041017>.
- [227] LOSTAGLIO M. Quantum fluctuation theorems, contextuality, and work quasiprobabilities [J/OL]. *Physical Review Letters*, 2018, 120: 040602. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.040602>.
- [228] ABOBEIH M H, RANDALL J, BRADLEY C E, et al. Atomic-scale imaging of a 27-nuclear-spin cluster using a quantum sensor[J/OL]. *Nature*, 2019, 576(7787): 411-415. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1834-7>.
- [229] HOU P Y, HE L, WANG F, et al. Experimental hamiltonian learning of an 11-qubit solid-state quantum spin register\*[J/OL]. *Chinese Physics Letters*, 2019, 36(10): 100303. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/36/10/100303>. DOI: 10.1088/0256-307x/36/10/100303.
- [230] BERNIEN H, HENSEN B, PFAFF W, et al. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres[J/OL]. *Nature*, 2013, 497(7447): 86-90. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12016>.

## 致 谢

岁月不居，时节如流。我在科大的求学之路已有六年。在这六年里，我相遇了各位尊敬的老师与可爱的伙伴，得到了诸多指导与帮助。在此我想对他/她们表达我衷心的感谢。

首先我想感谢我的导师，荣星老师。感谢他带我进入微观磁共振重点实验室，给了我深入科学研究的机会。在荣老师严格而又耐心的指导下，我明白了科研路上不竭的动力不是一腔热血的临时起意，而是持之以恒的兴趣。科学研究也不能局限于自我满足式的解决问题，要去关心科研圈里大家都关心的问题，还要善于将自己的成果以漂亮的形式呈现出来。我想这两点是我研究生求学生涯中的最大收获。

我想感谢在科研之路上给我提供许多帮助的伍旻师兄，刘文权师兄。刚进入实验室时，在他们耐心的帮助下，我逐渐了解了 NV 色心的基础知识与实验技术。开展实验工作时，他们的建议也让我少走一些弯路。撰写学术论文时，与他们的讨论使我对科技论文写作规范与逻辑梳理有了深入的理解。

我想感谢段昌奎老师，龚江滨老师的指导与帮助。在开展实验验证 Crooks 涨落定理的工作中，段昌奎老师耐心地审阅了我们的稿件并提供详细的建议。在开展实验研究最小功涨落原理的工作中，龚江斌老师为我们的工作提供了坚实的理论基础。

我想感谢麦提依明·吐孙师兄，伏月师姐，柴梓华师兄，朱明东，牛智博，王云汉等其他的伙伴们。和他们在学术问题上的讨论使我有机会从不同的视角深入思考问题，受益良多。日常生活中，和他们的相处也使我感到轻松愉快。

最后我要感谢我的父母，父母的无条件支持与信任让我可以专心于自己的学习与工作。

## 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

### 已发表论文

1. Wei Cheng, Wenquan Liu, Yang Wu, Zhibo Niu, Chang-Kui Duan, Jiangbin Gong, Xing Rong, and Jiangfeng Du. Experimental study on the principle of minimal work fluctuations. *Phys. Rev. A* **108**, 042423 (2023).
2. Wei Cheng, Wenquan Liu, Zhibo Niu, Chang-Kui Duan, Xing Rong, and Jiangfeng Du. Experimental test of the Crooks fluctuation theorem in a single nuclear spin. *Phys. Rev. A* **109**, L020401 (2024).
3. Wenquan Liu, Zhibo Niu, Wei Cheng, Xin Li, Chang-Kui Duan, Zhangqi Yin, Xing Rong, and Jiangfeng Du. Experimental Test of the Jarzynski Equality in a Single Spin-1 System Using High-Fidelity Single-Shot Readouts. *Phys. Rev. Lett.* **131**, 220401 (2023).
4. Maimaitiyiming Tusun, Wei Cheng, Zihua Chai, Yang Wu, Ya Wang, Xing Rong, and Jiangfeng Du. Experimental violation of the Leggett-Garg inequality with a single-spin system. *Phys. Rev. A* **105**, 042613 (2022).