1964 г. Декабрь *Т. LXXXIV, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

536.7

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ АБСОЛЮТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ КООРДИНАТ*)

Д. Поулз

Об отрицательных абсолютных температурах и температурах во вращающихся системах координат приходится говорить лишь в некоторых особых случаях. Тем не менее интересно рассмотреть вопрос о том, какие изменения нужно сделать в традиционной термодинамике, чтобы включить в нее оба эти понятия. Как оказывается, необходимые изменения ограничиваются небольшой модификацией формулировки Кельвина — Планка второго закона термодинамики. Термины «горячее», «холодное» и обычный термодинамический подход обобщены для случая отрицательных температур. Попыток строгого анализа, однако, не делается. Настоящая статья ставит скорее своей задачей дать физикам — не специалистам в этой области — некоторое представление о том, как эти «сугубо современные» понятия вписываются в привычный контекст. Понятия отрицательной температуры и температуры во вращающейся системе координат полезны не только при описании некоторых рассматриваемых в физике систем. Они дают также значительную экономию мышления, когда физик делает предсказания в определенной области, и приводят в некоторых случаях к выводам, которые мы вряд ли вообще могли бы сделать, не вводя эти понятия.

ВВЕДЕНИЕ

Мысль о том, что было бы разумно и полезно ввести понятие отрицательной абсолютной температуры, высказанная несколько лет назад, озадачила большинство физиков. Ведь температура подобно объему величина существенно положительная,— это возражение, вполне естественно, первым приходит в голову. Ощущение неловкости усугублялось и тем, что то и дело заходила речь о бесконечных температурах, кроме того, подчеркивалось, что при отрицательных температурах тела «горячее», чем при температурах бесконечных. Сопротивление это было недолгим [1], и в настоящее время концепция отрицательных температур приемлема для большинства физиков. Она представляет собой полезный инструмент исследования и даже с одобрением упоминается в некоторых

*) D. G. P o w l e s, Negative Absolute Temperatures and Rotating Temperatures, Contemporary Physics 4 (5), 338 (1963). Перевод А. П. Леванюка.

последних учебниках термодинамики [2-4]*). Ради справедливости отметим только, что отрицательные и (в еще большей мере) температуры во вращающихся системах координат появляются лишь в редких и специфических случаях. Достаточно, однако, только одного примера нарушения второго закона термодинамики, чтобы разрушить все построенное на его основе здание. В действительности же именно благодаря прочности основ термодинамики эти новые обобщения можно включить в прежнюю схему, почти не производя при этом никаких модификаций.

Мысль о введении бесконечных и отрицательных температур должна беспокоить нас гораздо меньше, чем это кажется на первый взгляд. Во-первых, бесконечная величина температуры не обязательно связана с бесконечными или даже с чрезвычайно большими величинами энергии. Случаи, которые мы будем рассматривать, существенно не классические, так что средняя кинетическая энергия, например, не равна $^3/_2\, kT$, и такого рода «бесконечности» не возникают. Далее, если бы даже и потребовалось большое количество энергии, способной оказывать заметное влияние на окружающую среду, мы должны были бы обладать какими-то специальными способами сообщить эту энергию телу. В действительности же можно легко достичь бесконечных температур, непосредственно используя тела, имеющие умеренные температуры, и не вызывая по ходу дела никаких нежелательных явлений. Необходимые для этого «адиабатические перегородки» имеются в нашем распоряжении.

В кажущейся опасности находится также и третий закон термодинамики, постулирующий недостижимость абсолютного нуля температуры. В самом деле, могло бы казаться, что к отрицательным температурам можно прийти, двигаясь от положительных к отрицательным температурам через абсолютный нуль; так почему же мы не останавливаемся в этой точке? На самом же деле прежний абсолютный нуль (0+) остается таким же недостижимым, как и новый абсолютный нуль (0—), от которого первый отличается радикальным образом. К отрицательным температурам, как будет показано ниже, можно приблизиться через бесконечную, а не через нулевую температуру, если вообще это можно сделать.

Законы термодинамики и, в частности, понятие абсолютной температуры наиболее отчетливо разъяснены с помощью статистической механики, и это особенно справедливо по отношению к нашей задаче, существенно связанной с квантованием энергетических уровней. Очевидно, что бесконечные и тем более отрицательные температуры не могут быть получены ни при каких обычных условиях, поскольку здесь в принципе нет предела для энергии, которую могут иметь частицы. Возьмем систему с набором энергетических уровней, простирающимся вверх до бесконечности (мы можем, если нужно, обычным образом перейти к классическому случаю, когда $E_{n+1} - E_n \ll kT$), и будем сообщать ей энергию или теплоту. Хотя при нагревании любого тела оно становится горячее, нельзя, очевидно, достичь бесконечной температуры, сообщая нашей системе конечное количество тепла. Это ясно видно, если выписать распределение Больцмана по уровням E для равновесия при температуре T. Обозначив через P_n вероятность нахождения системы на n-м уровне, имеем

$$P_n = \frac{\exp(-E_n/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)}. \tag{1}$$

*) См. также [28,29]. (*Прим. перев.*)

При положительной T полная энергия $\sum\limits_n E_n P_n$ конечна, а при отрицательной T бесконечна, поскольку ряд расходится. Очевидно поэтому, что первое и весьма существенное требование состоит в том, что число уровней должно быть конечным (или, в общем случае, энергия системы частиц должна иметь верхний предел). Системы с конечным числом уровней не являются чем-то необычным, их даже зачастую используют для иллюстративных целей в статистической механике, так как для них можно получить простые аналитические результаты. Так, например, если частицу с моментом количества движения $\hbar S$ подвергать некоторому внешнему воздействию, она приобретает, вообще говоря, $2S+1$ уровней. Это обстоятельство является основным для эффекта Зеемана и т. п. Обычно, однако, эти конечные системы уровней представляют собой подуровни в действительности бесконечной системы уровней. Мы должны поэтому каким-то образом гарантировать, что контакт между конечной и бесконечной системами отсутствует или существенно затруднен.

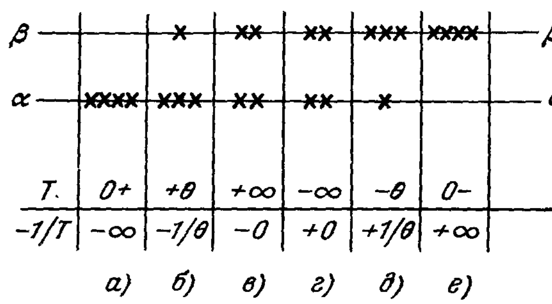

Рис. 1. Схема заселения уровней двухуровневой системы при различных температурах.

Любую двухуровневую систему можно описать в терминах магнитной частицы со спином $^1/_2$ и связанными с ним магнитными свойствами (реальными или эффективными)[5]. Обозначим два уровня системы через α и β и будем считать для удобства, что энергетическая щель E расположена симметрично относительно нуля энергии. Очевидно, что распределение Больцмана (формула (1)) для некоторой положительной температуры, скажем, θ, может быть схематически представлено рис. 1, *б*, если только выполнены некоторые другие важные условия, о которых будет сказано ниже. Температуры $T=0+$ и $T=+\infty$ отвечают рис. 1, *а* и *в*, в соответствии с распределением Больцмана. Кроме того, если мы предположим, что формула Больцмана справедлива в самом общем случае, не представляет труда для систем с конечным числом уровней представить состояние с отрицательными температурами, как это показано на рис. 1, *г* — *е* *). Весьма правдоподобно поэтому утверждение, что при $T=+\infty$ и $T=-\infty$ мы имеем на самом деле одно и то же состояние, а разрыв существует между состояниями $T=0+$ и $T=0-$, которые совершенно различны и представляют собой противоположные крайние случаи. Это становится ясным, если выписать распределение Больцмана:

$$P_n \sim \exp(+E\beta''), \text{ где } \beta' = -\frac{1}{kT}.$$

*) Для многоуровневых систем требования жестче, так как несправедливо утверждение, что любое распределение по уровням может быть представлено экспоненциальным распределением Больцмана с подходящей величиной температуры. Следует, однако, отметить, что полное обращение заселенностей уровней в достаточно симметричной системе уровней приводит к отрицательной температуре, равной по величине исходной положительной температуре. Взаимодействие спинов с магнитным полем приводит как раз к симметричной системе уровней, чего нельзя сказать об электрическом квадрупольном взаимодействии.

(В статистической механике часто используют обозначение $\beta = 1/kT$.) Тогда не возникает разрыва при $T = \pm\infty$, но ясно видна пропасть, лежащая между случаями $T = 0\pm$. Желательно тем не менее, так же как в термодинамике с положительными температурами, сохранить вытекающее из здравого смысла представление о том, что чем горячее тело, тем больше величина его температуры. В области отрицательных температур это справедливо, если в качестве температуры использовать величину T, фигурирующую в распределении Больцмана (слово «больше» мы понимаем, конечно, в алгебраическом смысле). В таком случае существует, однако, разрыв между $T = +\infty$ и $T = -\infty$ (рис. 2). Как мы увидим, это не вполне лишено физического смысла, поскольку с помощью обратимого адиабатического процесса нельзя преодолеть этот барьер. Более существен, однако, разрыв между $0+$ и $0-$, что делает удобным использование величины $-1/T$, отображающей желаемое непрерывное алгебраическое увеличение «температуры» во всем интервале значений U.

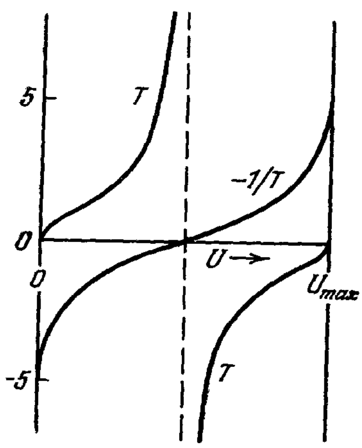

Рис. 2. На рисунке показано, как меняется температура T, а также величина $-\frac{1}{T}$, с изменением теплосодержания.
Кривые относятся к двухуровневой системе с N частицами, когда $U_{\max} = NE$, T измеряется в единицах $E/4k$.

Заметим, далее, что состояния с отрицательными температурами (если им действительно можно приписать температуру) имеют более высокую энергию или энтальпию, чем состояния с положительными температурами. Мы ожидаем, таким образом, что отрицательные температуры отвечают горячим телам более, чем положительные. Это лишний раз подчеркивает, насколько неудачным был выбор определения понятия температуры физических систем. С другой стороны, при использовании логарифмической температурной шкалы (как принято, например, в физике низких температур) возникают неудобства, если необходимо рассматривать и отрицательные температуры.

Как уже отмечалось, для уверенности в корректном описании состояния, которому приписывается определенная температура, недостаточно убедиться, что заселенность уровней отвечает распределению Больцмана. К этому вопросу следует подойти более основательно. Заметим прежде всего, что если тело находится в равновесии при температуре T, все его макроскопические свойства не должны зависеть от времени (не принимая во внимание флуктуаций, чрезвычайная малость которых должна быть показана). Это требование легко проверяется для двухуровневой системы, если использовать предположение, что ее можно описывать в терминах намагниченности совокупности спинов $^1/_2$. В общем случае мы можем с точностью до произвольного фазового множителя записать волновую функцию двухуровневой системы в виде

$$\psi(t) = a(t)\exp\left(\frac{i}{2\hbar}Et\right) + b(t)\exp\left(-\frac{i}{2\hbar}Et\right). \qquad (2)$$

Далее, как мы знаем, вероятность того, что какая-нибудь частица в момент времени t находится на уровне α, равна $\overline{a(t)\,a^*(t)}$, где черта означает усреднение по статистическому ансамблю; то же самое относится и к уровню β. Характер заселения уровней определяется, очевидно, не самими по себе значениями $a(t)$ и $b(t)$; для распределения Больцмана требуется только, чтобы

$$\frac{\overline{a(t)\,a^*(t)}}{\overline{b(t)\,b^*(t)}}=\exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

Наблюдаемыми величинами являются в этом случае средние трех компонент спина (или намагниченности) $\bar{I}_z$, $\bar{I}_x$, $\bar{I}_y$. Учитывая, что I_z, I_x, I_y пропорциональны спиновым операторам Паули, и воспользовавшись (2), обычным образом находим

$$\left.\begin{aligned}
\bar{I}_z&=\frac{1}{2}\,[\overline{a(t)\,a^*(t)}-\overline{b(t)\,b^*(t)}],\\
\bar{I}_x&=\frac{1}{2}\left[\overline{a(t)\,b^*(t)}\exp\left(\frac{iEt}{h}\right)+\overline{a^*(t)\,b(t)}\exp\left(-\frac{iEt}{h}\right)\right],\\
\bar{I}_y&=\frac{1}{2}\,i\left[\overline{a(t)\,b^*(t)}\exp\left(\frac{iEt}{h}\right)-\overline{a^*(t)\,b(t)}\exp\left(-\frac{iEt}{h}\right)\right].
\end{aligned}\right\}\qquad(3)$$

Очевидно, что среднее значение $\bar{I}_z$ не зависит от времени, в отличие, вообще говоря, от $\bar{I}_x$ и $\bar{I}_y$. Последние составляют фактически «намагниченность», вращающуюся вокруг оси z с угловой частотой E/h. Поэтому все наблюдаемые величины не зависят от времени только в том случае, если $\overline{a(t)\,b^*(t)}$ (а также комплексно сопряженная ей величина) равна нулю. Это соответствует усреднению по «фазам», представляющему собой обычную процедуру, необходимую в статистической механике.

Следовательно, условия, необходимые для того, чтобы двухуровневая система находилась в равновесии при температуре T, можно коротко сформулировать следующим образом: во-первых, отношение заселенностей уровней должно определяться через (1), так что $\bar{I}_z$ конечно и не зависит от времени, и во-вторых, поперечная намагниченность должна быть равна нулю *). Проверить выполнение второго условия не представляет труда: $\bar{I}_x$, $\bar{I}_y$ или величины, аналогичные им, легко измеримы. При таком подходе не возникает ограничения на знак T, так что системы с отрицательными температурами можно ввести в рассмотрение именно этим путем. Экспериментальные способы получения отрицательных температур будут описаны ниже.

Решение практического вопроса, может ли в действительности установиться равновесие при некоторой, возможно отрицательной, температуре, зависит от относительных скоростей изменения $\bar{I}_z$ (если оно вообще имеет место) и $\bar{I}_x$ и $\bar{I}_y$. В реальных экспериментах время установления равновесных значений двух последних величин всегда конечно, хотя

*) Гораздо экономнее это излагается с помощью формализма матрицы плотности. Матрица плотности

$$\begin{vmatrix}\overline{a(t)\,a^*(t)} & \overline{a(t)\,b^*(t)}\\ \overline{a^*(t)\,b(t)} & \overline{b(t)\,b^*(t)}\end{vmatrix}$$

должна быть диагональной в равновесии, а диагональные элементы — не зависящими от времени. Более общее определение температуры, которое нам понадобится позднее, состоит в том, что оператор для матрицы плотности дается выражением

$$\varrho=\exp(-\mathscr{H}/kT)\,\mathrm{Sp}\exp(-\mathscr{H}/kT),$$

где $\mathscr{H}$ — оператор Гамильтона всей системы, а символ Sp означает, что берется сумма диагональных матричных элементов матрицы, стоящей справа от символа. Если исходными являются неравновесные условия, то величина конечной температуры может быть обычно получена из соображений сохранения энергии. Это определение температуры включает в себя и случай Максвелла—Больцмана, широко используемый для иллюстраций, и случай Гиббса, когда энергия взаимодействия между частицами сравнима с E и когда невозможно записать в явном виде выражение для энергии частицы. С этим случаем мы скоро встретимся, и именно для него понятие температуры представляет наибольшую ценность.

и мало. Для тех систем, о которых известно, что в них были достигнуты отрицательные температуры (эти системы представляют собой, например, совокупности реальных спинов) и которые рассматривались на основе термодинамики с учетом отрицательности температуры, характерное время изменения величин $\bar{I}_x$ и $\bar{I}_y$ измеряется микросекундами, а время изменения $\bar{I}_z$ — минутами или часами. Так как отношение этих времен порядка 10^8, вполне разумно говорить о термодинамическом равновесии, хотя соответствующая величина $\bar{I}_z$ может оставаться неизменной в течение, скажем, пяти минут (поскольку она релаксирует к величине, отвечающей положительной «решеточной» температуре). Законы классической термодинамики хорошо установлены в случае, когда соответствующее отношение не на много порядков больше. Обращение в нуль величин $\bar{I}_x$ и $\bar{I}_y$ происходит благодаря потере системой фазовой памяти в процессе спинового обмена, когда один спин поворачивается в направлении поля, а другой в обратном направлении, так что изменения энергии в

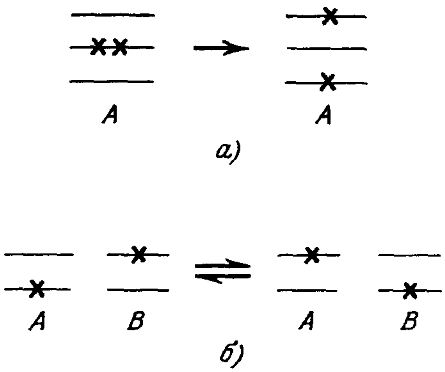

Рис. 3. Механизм установления равновесия: *а*) внутреннего, *б*) между двумя телами.

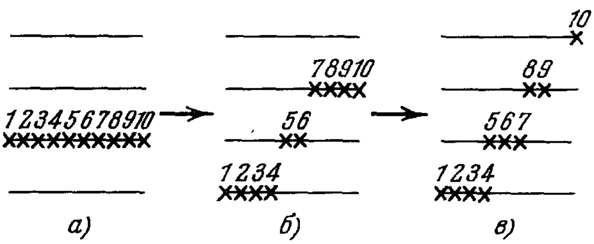

Рис. 4. Эволюция системы к равновесному состоянию с положительной температурой.

результате не происходит. Это напоминает упругие столкновения в газе, которые для случая трансляционного движения приводят к равновесию с определенной температурой.

Быстрое обращение в нуль величин $\bar{I}_x$ и $\bar{I}_y$ позволяет нам описывать медленное изменение $\bar{I}_z$, обусловленное взаимодействием с решеткой, с помощью переменной во времени температуры, так как любая случайно образовавшаяся поперечная намагниченность быстро исчезает. Это дает некий подход к рассмотрению необратимых процессов с отрицательными температурами и соответствует предположению о непрерывной хаотичности фаз, часто используемому при анализе других необратимых процессов.

Спиновый обмен представляет собой существенно необходимое условие для приближения системы к равновесию из неравновесного состояния; это относится в одинаковой мере к отрицательным и положительным температурам. Заметим сначала, что в системах с эквидистантными уровнями благодаря спиновому обмену возможен процесс, схематически изображенный на рис. 3, *а*. Неравновесное распределение (рис. 4, *а*) может перейти в распределение Больцмана через некоторое число таких процессов (частицы для удобства пронумерованы). Распределение, представленное на рис. 4, *в*, является, конечно, как обычно, наиболее вероятным распределением (оно в 12 600 раз более вероятно, чем распределение рис. 4, *а*). В равновесном состоянии, отвечающем рис. 4, *в*, система имеет положительную температуру. От флуктуации же, изображенной на рис. 5, *а*, мы приходим к состоянию с отрицательной температурой, изображенному на рис. 5, *б* для четырехуровневой системы. Рассмотренные два случая представляют собой примеры, иллюстрирующие закон возрастания энтропии изолированной системы, который, по-видимому, применим и в случае отрицательных температур.

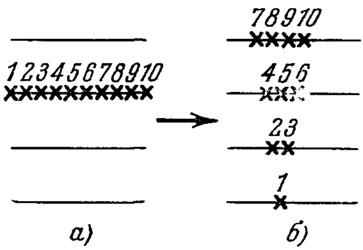

Рис. 5. Эволюция системы к равновесному состоянию с отрицательной температурой.

Мы можем, следовательно, ожидать, что системы с отрицательными температурами ведут себя во многих отношениях аналогично системам с положительными температурами, и мы подходим к рассмотрению законов термодинамики в приложении к этому случаю.

2. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Нулевой закон термодинамики *) в одинаковой мере справедлив как для отрицательных, так и для положительных температур; в этом можно убедиться, рассматривая процессы, которые мы используем ниже для иллюстрации второго закона. Нет необходимости также останавливаться на первом законе термодинамики.

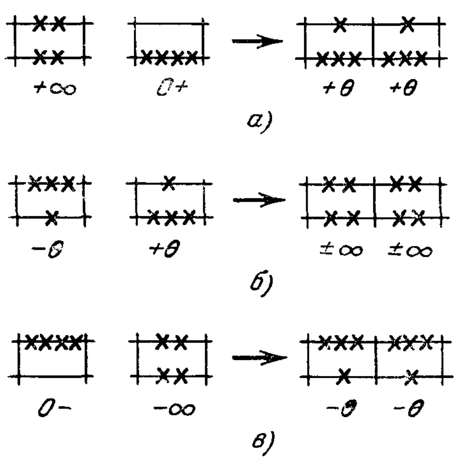

Рис. 6. Рисунок иллюстрирует теплообмен между телами, находившимися первоначально при разных температурах (слева); справа изображено равновесное состояние.

В случае и отрицательных, и положительных температур механизм теплообмена тот же самый.

Наглядная формулировка второго закона термодинамики состоит в утверждении, что тепло переходит от горячего тела к холодному. Справедливость этого утверждения зависит от того смысла, который мы вкладываем в слова «горячее» и «холодное». Оно остается справедливым, если считать, что отрицательные температуры более отвечают горячим телам, чем положительные, и чем больше алгебраическая величина отрицательной температуры, тем горячее тело. Для случая двух положительных температур, одна из которых бесконечна, сказанное иллюстрируется рис. 6, *а*. Основной процесс, который делает возможной теплопередачу, эквивалентен процессу передачи энергии (но не вещества), изображенному на рис. 3, *б*. Рис. 6, *б* иллюстрирует случай одной отрицательной

*) Под нулевым законом подразумевается утверждение, что температура является функцией состояния термодинамической системы и равенство температур во всех точках есть условие теплового равновесия (см., например, [30]). (*Прим. перев.*)

и одной положительной температуры (изображенные на рисунке системы испытывали бы огромные флуктуации; мы имеем в виду обычный предел больших чисел). Далее (рис. 6, *в*) тепло передается от тела с алгебраически большей телу с алгебраически меньшей отрицательной температурой.

Если мы хотим сделать наше рассмотрение несколько более специальным, мы можем с помощью прямых вычислений показать, что в рассмотренных выше процессах энтропия возрастает. Но сначала следует проиллюстрировать поведение (статистической) энтропии в случае отрицательных температур. Для нашей двухуровневой системы из четырех локализованных частиц можно легко подсчитать число конфигураций N как функцию внутренней энергии U, а стало быть, найти энтропию, которая определяется равенством $S = k \ln N$. Кривая зависимости $\ln N$ от U/E (где E — энергетическое расстояние между уровнями), приведенная на рис. 7, свидетельствует о необычном обстоятельстве, тесно связанном с существованием отрицательных температур. Энтропия не возрастает монотонно с возрастанием внутренней энергии, а имеет максимум в симметрично расположенной точке $U/E = 2$. Этой точке отвечает состояние, представленное на рис. 1, *в*; мы считали, что для него $T = \pm \infty$. При статистическом подходе становится также вполне очевидным, что энтропия равна нулю при $T = 0-$ ($U/E = 4$, рис. 1, *е*). Хорошо известно термодинамическое соотношение, связывающее температуру и энтропию:

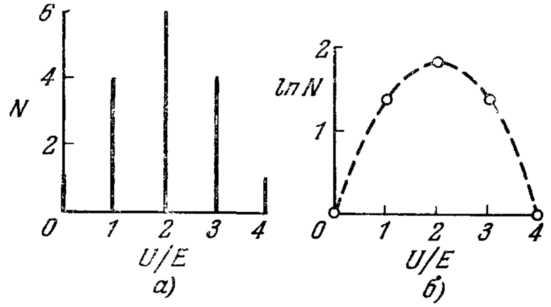

Рис. 7. Число конфигураций N и энтропия $\ln N$ двухуровневой системы с четырьмя локализованными частицами.

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x}, \tag{4}$$

где через x обозначены обобщенные координаты *). Возможность существования отрицательных температур эквивалентна, следовательно, возможности существования такой функции $S(U)$ ($S = k \ln N$), которая может уменьшаться с увеличением U. Обычный термодинамический вывод соотношения, связывающего энтропию и температуру, не содержит ничего, что исключало бы такую возможность, хотя эта возможность никогда ранее не предусматривалась. Соотношение (4), которое в свою очередь определяется обсуждаемым ниже фундаментальным соотношением $đQ = T\,dS$, несомненно, справедливо и иллюстрируется нашим примером (рис. 7). Многое становится понятным, когда осознан тот факт, что энтропия у м е н ь ш а е т с я, если энергия возрастает выше своего значения при $T = +\infty$, и именно это обстоятельство приводит к кажущимся трудностям со вторым законом термодинамики, если его формулировать в виде неких утверждений, относящихся к циклическим процессам. Мы

*) $dU = T\,dS + \sum X_i\,dx_i$ (последний член может включать в себя $-P\,dv$, $H\,dM$ и т. д.). Следовательно,

$$1 = T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{x_i}.$$

рассчитываем сохранить справедливость обычного термодинамического способа вычисления изменения энтропии при обратимых процессах

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

поскольку очевидно, что, сообщая некоторое количество тепла системе с отрицательной температурой, мы вызываем отрицательный прирост энтропии, т. е. энтропия уменьшается с увеличением энергии, как это видно из рис. 7. Поток тепла от тела с алгебраически большей к телу с алгебраически меньшей отрицательной температурой соответствует увеличению энтропии.

Поучительно вычислить возрастание энтропии для случая, отвечающего рис. 6, *б*. Полная начальная энтропия равна $2\ln 4$ (частицы локализованы). Полную конечную энтропию следует вычислять с учетом того обстоятельства, что рассматриваемая конфигурация лишь «наиболее вероятная», но даже учитывая только эту конфигурацию, мы получаем для энтропии $2\ln 6$ (полная величина конечной статистической энтропии составляет $\ln 70 = 2\ln 8{,}3$), так что увеличение энтропии обязательно сопровождается переходом тепла от «горячего» к «холодному» телу (здесь сохранены те определения понятий «горячее» и «холодное», которые были приведены ранее).

Мы можем теперь с достаточной уверенностью применять обычные формулы статистической механики для случая отрицательной температуры. Статистическая сумма, отвечающая одной частице нашей двухуровневой системы, дается выражением

$$Z = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{E}{2kT}\right),$$

и, например,

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{S}{Nk} = \frac{\partial}{\partial T}(T\ln Z) = \ln\left[\exp\left(\frac{E}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)\right] - \frac{E}{2kT}\,\mathrm{th}\left(\frac{E}{2kT}\right), \quad (5)$$

так что при $T = \pm\infty$ σ равно $N\ln 2$, а при $T = 0\pm$ $\sigma = 0$, и мы получаем колоколообразную кривую, являющуюся предельным случаем кривой рис. 7, *б* для большого числа частиц. Далее, удельная теплоемкость стремится к нулю при $T \to 0-$ (так же как и при $T \to 0+$), так что энергия, которая требуется, чтобы достичь $T = 0-$, конечна. (Этот факт имеет также отношение к третьему закону термодинамики, обсуждаемому ниже.) Между прочим, удельная теплоемкость $\frac{\partial Q}{\partial T}$ положительна и при отрицательных температурах. Более того, она равна нулю при $T = \pm\infty$, так что не представляет труда пройти при нагревании «через» $T = \pm\infty$.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из источника тепла, соединенного с тепловой машиной и имеющего какую-то положительную или отрицательную температуру. Как утверждает второй закон, если энтропия системы самопроизвольно изменяется на величину ΔS, то $\Delta S \geqslant 0$. Следовательно, если машина поглощает тепло Q и производит эквивалентное количество работы W, то имеет место соотношение $-Q/T \geqslant 0$. При положительной $T Q$ должно быть отрицательным (то же относится к W). Это обычная иллюстрация утверждения, что работа может быть полностью превращена в теплоту, но не наоборот. С другой стороны, при отрицательных $T Q$ должно быть положительным (и работа тоже). Следовательно, если мы имеем тепловой резервуар, находящийся при отрицательной температуре, мы можем полностью превратить теплоту в работу (на самом деле это возможно лишь до тех пор, пока температура источника тепла не упала до $-\infty$).

Эти простые соображения оказываются полезными при анализе положений второго закона термодинамики, относящихся к циклическим процессам. Впервые такой анализ провел Рамсей [6]. К концепции абсолютной (положительной) температуры приходят при рассмотрении хорошо известного цикла Карно, коэффициент полезного действия которого η дается выражением

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{6}$$

где Q_1 — количество тепла, поглощенного при температуре горячего тела (нагревателя), а Q_2 — количество тепла, отданного при температуре холодного тела (холодильника). В обычном случае положительных температур T_2 численно меньше T_1, $T_2/T_1 < 1$ и $\eta < 1$, т. е. произведенная работа меньше, чем соответствующее количество тепла, полученное из высокотемпературного источника; некоторое количество тепла должно быть выброшено (в более холодный резервуар). Именно этого требует, например, второй закон термодинамики в формулировке Кельвина — Планка: «Невозможно сконструировать машину, которая, работая циклически, не вызывала бы никаких других изменений в телах, кроме того, что заимствовала бы теплоту резервуара и производила бы при этом эквивалентное количество работы». Измеряя для цикла Карно Q_1 и Q_2, мы можем сравнить T_1 и T_2.

Посмотрим теперь, не справедливо ли соотношение (6) и для отрицательных температур. Это будет серьезной проверкой нашего интуитивного подхода к концепции отрицательных температур.

Для цикла Карно, проводимого с использованием двух резервуаров с отрицательными температурами, T_2/T_1 положительно, так как и T_1 и T_2 отрицательны, а следовательно, $\eta < 1$. Однако если теплота переходит от тела с температурой, отвечающей горячему, к телу с температурой, отвечающей холодному, как мы того ожидаем на основании нашего анализа, проведенного выше с точки зрения здравого смысла, то для случая двух резервуаров с отрицательной температурой мы обнаружим, что температура, отвечающая горячему телу, выражается числом бóльшим алгебраически, но меньшим по абсолютной величине, чем температура, отвечающая холодному. Следовательно, $T_2/T_1 > 1$ и, стало быть, $\eta < 0$! Отрицательность коэффициента полезного действия означает, что циклическая тепловая машина (действующая в данном направлении) переносит энергию от горячего к холодному, но при этом не только не производит работы, а наоборот, над ней должна быть произведена работа. Это удивительно, хотя и не вызывает особой тревоги с точки зрения обычной термодинамики. Нам не следует пока торопиться с выводом о неприменимости результата (6) для циклов с отрицательными температурами, так как мы убедимся сейчас, что полученный только что результат находится в согласии с нашими прежними выводами относительно энтропии. Сделаем это следующим образом. Предположим, что рассмотренную выше машину Карно мы запустили в обратном направлении. Тогда мы имеем машину, которая производит работу и в то же время переносит теплоту от более холодного в более горячий резервуар (что и удивительно, и внушает тревогу). Если это тепло сможет перетечь из горячего в холодный резервуар (а, как мы видели, оно и в самом деле сможет это сделать, если обеспечить ему путь перетекания), то мы получим машину, которая не будет производить никаких других действий, кроме полного превращения в работу тепла, взятого из некоего резервуара (причем более холодного!). Этот пример, предложенный впервые Рамсеем и уже приводившийся выше в упрощенном виде, указывает на необходимость известной модификации формулировки Кельвина — Планка второго закона термодинамики. Речь шла о том, что из холодного резервуара забирается теплота (т. е. внутренняя энергия U) и превращается в работу, но, как видно из рисунка 7, *б*, заимствование тепла из резервуара, имеющего отрицательную температуру, увеличивает его энтропию, при условии, что температура резервуара остается отрицательной. Это и объясняет уменьшение энтропии, связанное с произведенной работой.

Если мы устраним утечку тепла, то одна и та же машина будет производить работу и переносить теплоту от холодного резервуара к горячему. Это совершенно нормально, так как мы имеем в этом случае $0 < T_2/T_1 < 1$ и величина η положительна и меньше единицы (поскольку теперь T_1 отвечает более холодному телу с отрицательной температурой и, стало быть, $|T_1| > |T_2|$).

Рамсей [6] предложил модифицировать формулировку Кельвина — Планка второго закона термодинамики, добавляя слова «имеющего положительную температуру» после слова «резервуара» и добавив в конце «или сбрасывала бы в резервуар с отрицательной температурой количество тепла, соответствующее работе, произведенной над машиной». В более благоприятном положении оказалась формулировка Клаузиуса: «Невозможно построить такое циклически действующее устройство, которое переносило бы теплоту от холодного к горячему телу и не производило бы при этом никаких других изменений в телах», в том смысле, что нет необходимости модифицировать ее для случая отрицательных температур. Она должна быть принята и в этом случае, хотя происходит это в основном благодаря проявленной нами осторожности при определении терминов «горячее» и «холодное». В разобранном выше примере тепло передается от холодного к горячему резервуару, но при этом производится работа.

Для случая положительных температур связь между утверждением Кельвина — Планка о невозможности создания вечного двигателя второго рода с утверждением Клаузиуса устанавливается следующим образом. Предположим, что в самом деле можно заимствовать теплоту из холодного резервуара и, не вызывая никаких других эффектов, произвести эквивалентное количество работы. Но эту работу можно было бы затем полностью использовать для нагревания через трение более горячего резервуара, и тем самым утверждение Клаузиуса оказалось бы несправедливым. При положительных температурах утверждение Клаузиуса не может оказаться неверным, поскольку невозможен первый процесс (как это и постулируется в оригинальной формулировке Кельвина — Планка). С другой стороны, при отрицательных температурах первый процесс возможен; как мы показали, можно произвести эквивалентное количество работы путем одного только заимствования теплоты из холодного резервуара (в нарушение утверждения Кельвина — Планка). Однако второй процесс, превращение работы в теплоту горячего резервуара без каких-либо других изменений в телах, не может совершаться, так как при отрицательных температурах при увеличении внутренней энергии энтропия уменьшается. Вместе с тем, процесс деградации работы в теплоту всегда должен быть связан с увеличением энтропии. Следовательно, и при отрицательных температурах мы не можем передать теплоту от тела более холодного телу более горячему, не вызывая при этом никаких других изменений в телах, и утверждение Клаузиуса остается справедливым. Отметим, что обычные доказательства [7] эквивалентности формулировок Клаузиуса и Кельвина — Планка, при которых рассматривается тепловая машина, соединенная с холодильником, не годятся для случая отрицательных температур.

На рис. 8 изображен происходящий при положительных температурах циклический процесс намагничения (магнитный цикл Карно), при котором производится работа и который осуществлен для вещества, подчиняющегося в рассматриваемой температурной области закону Кюри $M \sim H/T$. (Следует принять во внимание, что направление обхода в магнитном цикле противоположно направлению обхода в более привычном (P, V)-цикле, так как HdM соответствует $-P\,dV$.) В процессе изотермического размагничивания AB поглощается количество тепла Q_1. При адиабатическом уменьшении поля ($B \to C$) величина M остается постоянной, так как для веществ, подчиняющихся закону Кюри, M не меняется в обратимых адиабатических процессах *); значит, $\frac{H_1}{T_1} = \frac{H_2}{T_2}$ и в процессе $B \to C$ температура уменьшается до величины T_2 и т. д.

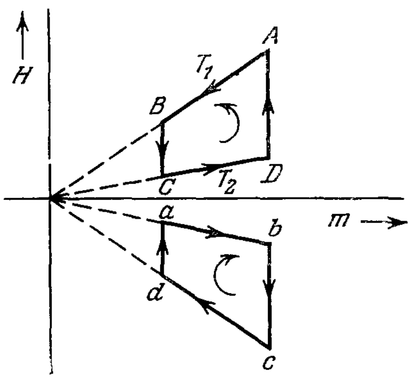

Рис. 8. Магнитный цикл Карно с двумя положительно-или отрицательно-температурными изотермами ($m = M$).

В цикле Карно, происходящем при отрицательных температурах, поглощение тепла происходит на участке $a \to b$, отвечающем более горячим температурам. Принимая во внимание, что $M \sim H/T$, а также что как H, так и T отрицательны, находим, что увеличение поля при постоянном M (участок $b \to c$) вызывает изменение T в направлении бо́льших отрицательных величин, т. е. соответствует охлаждению. Учитывая направление цикла, легко видеть, что при передаче тепла от горячего тела к холодному должна быть произведена работа над системой. Мы получили тем самым наглядный пример упоминавшихся выше циклов. Следует заметить, что приведенные здесь рассуждения значительно отличаются от тех, которые проводятся при рассмотрении охлаждения методом адиабатического размагничивания, когда роль спиновой системы состоит в охлаждении кристаллической решетки. В нашем случае существенно не только то, что мы должны оставаться в области справедливости закона Кюри, но также и то, что спиновая система должна менять только свою температуру. К счастью, это возможно почти при всех температурах.

Выше мы не рассматривали циклов, в которых используются резервуары с положительной и отрицательной температурой. Объясняется это тем, что такие обратимые циклы Карно невозможны, поскольку не существует обратимого адиабатического перехода между состояниями с отрицательной и положительной температурой. Если бы последнее утверждение было несправедливо, возникла бы весьма серьезная ситуация, так как отношение T_2/T_1 было бы в этом случае отрицательным и $\eta > 1$! Принимая во внимание, что наш положительно-температурный цикл совершается в магнитном поле, мы могли бы попробовать перейти от положительной к отрицательной температуре, меняя направление магнитного поля в системе, которую мы предварительно поместили в магнитное поле H_0 (реальное или эффективное) и дали прийти в равно-

*) *В столь общем виде это утверждение неверно. Однако для систем невзаимодействующих локализованных спинов оно справедливо.* (*Прим. перев.*)

весие при температуре θ. При внезапной замене H_0 на $-H_0$ намагниченность остается неизменной, т. е. мы могли бы ожидать, что θ заменится на $-\theta$. Но такой процесс нельзя использовать в цикле Карно, так как он не является термодинамически обратимым. Поле H_0 должно уменьшаться столь медленно, чтобы не возникало никаких необратимых процессов, а как известно из теории адиабатического охлаждения или из третьего закона термодинамики, при этом невозможно достичь абсолютного нуля. Следовательно, перейти от положительных температур к отрицательным, идя по пути, в каждой точке которого температура является хорошо определенной величиной, невозможно. По сути дела, мы ожидаем, что переход $H_0 \to -H_0$ приведет к температуре $-\theta$ лишь потому, что кривая энтропии симметрична, т. е. наш процесс соответствует перескоку из состояния, изображенного на рис. 1, *б*, в состояние, изображенное на рис. 1, *д*, а последнее имеет ту же самую величину σ (см. рис. 7, *б*). Нужно учесть, кроме того, что H_0 ни в коей мере не является единственным магнитным полем. Если только система вообще приходит в равновесие при температуре θ, то для того, чтобы мог установиться необходимый «фазовый хаос», должно существовать взаимодействие между спинами. Для ориентировки можно представить себе, что оно происходит через поле напряженности δH. Когда H_0 уменьшается до такой степени, что становится сравнимым с этими локальными полями, обусловленными спиновым обменом, спины начинают прецессировать не вокруг H_0, а вокруг этих локальных полей. Закон Кюри при этом больше не выполняется, и намагниченность M уменьшается до нуля и меняет знак вместе с H_0 (рис. 9), так что провести желаемый циклический процесс не удается. При обратимом увеличении поля H до величины H_B мы снова проходим по кривой B и, таким образом, даже тогда, когда $H \ll \delta H$, можно приписывать системе определенную температуру. Собственно говоря, именно для этого случая понятие спиновой температуры наиболее существенно [9].

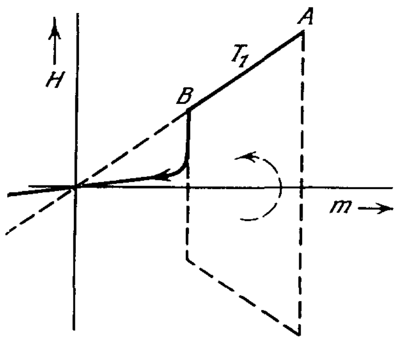

Рис. 9. Попытка провести магнитный цикл Карно с положительно- и отрицательно-температурными изотермическими частями ($m = M$).

Итак, попытка осуществить цикл Карно, в состав которого входили бы положительно — и отрицательно — температурные изотермы, оказалась неудачной, поскольку по адиабатам цикла нельзя пройти, двигаясь со стороны положительных температур. Это справедливо также и в отношении отрицательных температур. Состояние, полученное в результате адиабатического выключения поля, действовавшего на образец с отрицательной температурой, отнюдь не то же самое, что состояние, полученное в результате «размагничивания» образца, имевшего положительную температуру. В частности, состояние $T = 0-$ не совпадает с состоянием $T = 0+$ при равном нулю внешнем поле (в еще большей степени, чем в сильных полях). В этом можно убедиться, детально изучая процессы спиновых взаимодействий в превалирующих в этом случае локальных полях.

К тому же такой цикл нельзя провести, увеличивая $|H|$ либо при положительной, либо при отрицательной температурах, так как температура может при этом лишь приближаться к $T = +\infty$ или $T = -\infty$, в зависимости от того, с каким случаем мы имеем дело. Следовательно, невозможно осуществить цикл Карно, у которого одна из двух изотермических частей отвечала бы положительным, а другая — отрицательным температурам. Поэтому две такие температуры нельзя сравнивать с помощью цикла Карно.

Формулировка второго закона термодинамики, принадлежащая Каратеодори, остается неизменной. Несомненно, что и для области отрицательных температур существование энтропии как функции состояния столь же правдоподобно, а сама температура связана с интегрирующим множителем, который может быть, в частности, и отрицательным.

В отношении третьего закона термодинамики напомним, что $T = 0-$ представляет собой особое состояние, совершенно так же, как и $T = 0+$, и доводы в пользу недостижимости $0-$ вполне аналогичны. Мы упоминали уже о главных требованиях третьего закона, состоящих в том, что и энтропия, и теплоемкость должны стремиться к нулю, когда мы приближаемся к температуре $0-$. Характер этого спадания до нуля также отвечает различным требованиям третьего закона. Напомним еще раз, что отрицательные температуры получают в эксперименте с помощью нетепловых процессов с переходом через $T = \pm\infty$, а не через $T = 0\pm$, если вообще имеет смысл говорить о температуре во время таких процессов.

Проведенное выше обсуждение понятия отрицательной температуры не выявило, по-видимому, полезности этого понятия. Этот вопрос тесно связан, конечно, с вопросом о полезности понятия спиновой температуры вообще, исчерпывающе разобранным в другом месте [9]. Последнее становится действительно полезным для нашей спиновой системы в случае нулевого внешнего поля. Отметим, что если в сильном поле распределение по зеемановским уровням отвечает отрицательным температурам, это вовсе не означает, что когда мы уберем это поле, распределению в локальных полях можно приписать отрицательную или даже вообще какую-либо температуру. Мы не можем здесь обсуждать этот трудный, но важный вопрос.

Процесс переноса энергии также легко поддается описанию в терминах температуры. Это удобно и весьма полезно при рассмотрении таких вопросов, как спиновая диффузия и вопрос о скоростях смешения в экспериментах, отвечающих рис. 6. Эти скорости являются скоростями перекрестных релаксаций, представляющих собой необратимые процессы, поэтому мы не будем здесь их рассматривать. Оказывается, зачастую можно считать, что поток тепла обычным образом связан с градиентами температуры. Абрагаму принадлежит одно интересное наблюдение: возможны случаи, когда спиновая система, находящаяся при бесконечной температуре, не может охладиться сколько-нибудь заметно до температуры решетки, в то время как при отрицательной температуре эта же система может охлаждаться. Дело здесь в том, что хотя решетку можно нагреть весьма сильно, так что тепловой поток от некоторой другой системы, находящейся при бесконечной температуре, довольно мал, решетка все еще по-прежнему гораздо холоднее, чем система, имеющая отрицательную температуру. Можно ожидать, что особенно большую ценность концепция отрицательных температур будет иметь при анализе сложных и запутанных случаев.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР В ЭКСПЕРИМЕНТАХ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Для получения отрицательных температур нужна система, имеющая ограниченный набор уровней и испытывающая лишь слабое взаимодействие с другой системой, имеющей неограниченный набор уровней, некий метод изменения нормального больцмановского распределения заселенности уровней или, как говорят, инверсии заселенностей, и какие-то способы, обеспечивающие создание необходимой некогерентности, о которой говорилось в § 1. Система ядерных спинов в твердых телах зачастую удовлетворяет этим требованиям.

Благодаря взаимодействию между спинами поперечная намагниченность исчезает в результате спин-спиновых столкновений за время порядка 10^{-5} *сек*, так что большие группы спинов очень быстро приходят в равновесие. Слабое взаимодействие спинов с остальными степенями свободы кристалла дает возможность $\overline{I}_z$ принять значение $\overline{I}_{z0}$, соответствующее H_0 и отвечающее распределению Больцмана с положительной температурой кристалла. Обозначим ее, например, θ. Простейший способ инверсии заселенностей состоит в столь быстром (не адиабатическом) изменении направления магнитного поля на противоположное, что ядерные спины не успевают провзаимодействовать с изменяющимся полем, т. е. время обращения магнитного поля должно быть меньше периода ларморовой прецессии. К счастью, обращение поля можно проводить в несколько этапов, именно, перед обращением поля величину его можно снизить до значения, при котором период ларморовой прецессии не слишком мал. Нет необходимости входить в детали этого метода, их можно найти в работах [11, 13, 20].

Мы получаем в таком случае систему, находящуюся при отрицательной температуре $-\theta$. Если из-за несовершенства обращения исходного состояния наша система окажется не вполне равновесной, она придет в равновесие за время порядка 10^{-6} *сек*. Однако система спинов находится в слабом тепловом взаимодействии с остальными степенями свободы кристалла, имеющими температуру θ. Мы получаем в данном случае две почти полностью изолированные системы, имеющие разные температуры. Эти системы находятся в одной и той же пространственной области, так что адиабатические перегородки и тому подобные вещи, столь излюбленные специалистами классической термодинамики, имеют довольно сложную геометрическую структуру. В силу упомянутого слабого взаимодействия спиновая система, имеющая температуру $-\theta$, начинает охлаждаться до температуры θ (это отвечает переходу от рис. 1, *д* к рис. 1, *б*) и $+\overline{I}_{z0}$ релаксирует к новой равновесной величине,— $\overline{I}_{z0}$. Время этой релаксации может составлять несколько минут. Такой процесс аналогичен обусловленному неизбежной утечкой тепла медленному охлаждению горячего тела, помещенного в сосуд Дюара, до комнатной температуры. Его следует рассматривать поэтому как следствие несовершенства нашей экспериментальной техники, а не как обстоятельство, не позволяющее говорить об истинном термодинамическом равновесии.

Существование состояния с отрицательной температурой легко проверяется, если исследовать систему с помощью внешнего монохроматического излучения. В состоянии с отрицательной температурой наблюдается вынужденное испускание.

В самом деле, величина поглощения пропорциональна $p\,(n_\alpha - n_\beta)$, где p — вероятность вынужденного перехода под действием внешнего излучения. В состоянии с отрицательной температурой $n_\alpha < n_\beta$; следовательно, здесь происходит испускание. По мере того как система спинов охлаждается, мы проходим точку $T = \pm\infty$, когда система «прозрачна», а затем переходим в область поглощения. Такой эксперимент был проведен в действительности; результаты наблюдений представлены на рис. 10. Спиновая температура измерялась по линии ядерного спинового поглощения примерно через равные промежутки времени, по мере того как благодаря взаимодействию спинов с решеткой она опускалась от -300 до $-300°$ К.

Мы отмечали уже, что снятие приложенного поля не приводит к нулевой температуре. Для системы, которая находится в равновесии при температуре θ и на которую наложено поле H_0, снятие поля приводит к температурам порядка $(\delta H/H_0)\,\theta$, которые тем не менее могут быть достаточно низкими ($\sim 1°$ К). К сожалению, этот случай поддается лишь косвенному исследованию [14], поскольку интенсивность сигнала падает пропорционально H_0^2.

Состояние с $T = \pm\infty$ достичь нетрудно, нужно лишь достаточно продолжительное время облучать систему монохроматическим излучением частоты $\hbar\omega = E$ с интенсивностью, достаточной, чтобы пренебречь всем остальным взаимодействием со спиновой системой. Заселенности уровней в этом случае уравниваются, а после прекращения облучения быстро исчезает всякая поперечная намагниченность, так что температура остается практически равной $\pm\infty$. Кроме того, можно обратить или устранить намагниченность с помощью импульсного облучения и специальных приемов вроде «адиабатического быстрого прохождения», на технических деталях которых нет необходимости останавливаться.

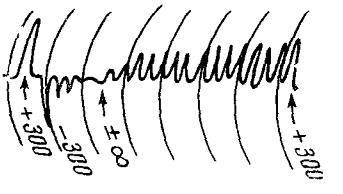

Рис. 10. Рисунок показывает, что в состоянии с отрицательной температурой вещество излучает, если его облучать монохроматическим излучением, а в состоянии с положительной температурой — поглощает.

Цифры показывают величину спиновой температуры, расстояние между дугами отвечает 90 секундам (по работе Перселла, Phys. Rev. 81, 279 (1951)).

Чтобы показать идентичность понятий спиновой и термодинамической температур и легкость рассмотрения системы с отрицательными температурами в рамках той же схемы, Абрагам и Проктор провели ряд блестящих экспериментов с использованием многих из упомянутых выше методов. В кристалле флуорида лития имеются два вида спинов, принадлежащих ядрам Li^7 и F^{19}, для которых времена спин-решеточной релаксации весьма велики, а времена спин-спиновой релаксации очень малы. Можно приготовить спиновые системы при температуре θ, просто подождав, пока они не придут в равновесие с решеткой, имеющей эту температуру. Можно, далее, сообщить температуру $-\theta$ одной или обеим этим системам с помощью импульсной инверсии на 180° или адиабатического быстрого прохождения *). Достаточно интенсивным облучением соответствующей частоты одну из этих спиновых систем или обе системы сразу можно привести в состояние с $T = \pm\infty$. В сильных полях эти две спиновые системы существенно разделены и могут иметь различные температуры (так же как и находиться при температуре, отличной от температуры решетки), поскольку они не в состоянии обмениваться своими квантами $\hbar\omega_F$ и $\hbar\omega_{Li}$ совершенно разной величины. Однако эти системы можно смешивать, уменьшая поле: при этом появляется тепловой контакт благодаря слабым взаимодействиям между двумя видами спинов (это называют перекрестной релаксацией). Были проведены эксперименты по смешиванию, схематически проиллюстрированные рис. 6. Получившиеся значения температур и количества тепла, участвовавшего в процессе, полностью совпали с ожидаемыми. Оказалось, что явления, которые могут происходить с двумя различными спиновыми системами (в отличие от систем, изображенных на рис. 6, эти системы не были образ-

*) См., например, [9]. (*Прим. перев.*)

цами одного и того же «вещества»), согласуются с ожидаемыми «законами калориметрии». Не было, в частности, энергообмена между рассмотренными выше спиновыми системами, имеющими одну и ту же температуру.

Отрицательную температуру можно поддерживать непрерывно, если использовать систему с тремя уровнями [22], как это показано на рис. 11 *). Интенсивное облучение на частоте $E_{AC}/\hbar$ приводит к тому, что $n_A = n_C$ и $n_C > n_B$, так что по отношению к уровням B и C существует отрицательная температура, хотя в этом более сложном случае при использовании понятия температуры необходима известная осторожность.

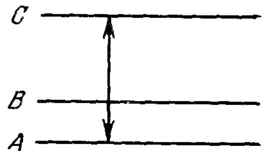

Рис. 11. Трехуровневая система.

Перекачка с уровня A на уровень C приводит к возникновению отрицательной температуры в системе уровней B и C.

Любая система, имеющая отрицательную температуру, представляет собой потенциальный мазер (maser) **). Система с отрицательной температурой под действием монохроматического излучения определенной частоты излучает, а не поглощает, и является, следовательно, источником энергии. Такая система может быть усилителем, а при соответствующих условиях и генератором колебаний [21–23]. В этом случае справедливы совершенно те же рассуждения, что и для электрических цепей с активными элементами, при расчете которых используется понятие отрицательного сопротивления. Наиболее важно, вероятно, то, что сигнал на выходе когерентен сигналу на входе. Все это привело к теперешнему бурному распространению идеи квантового усиления и генерации с помощью систем с отрицательной температурой и к применению радиочастотных по существу методов в других областях спектра.

Интересным побочным вопросом является вопрос о «шумах» или тепловом излучении систем с отрицательной температурой. Проводник с электропроводностью G и температурой T можно представить как «бесшумный» проводник той же электропроводности с включенным параллельно ему генератором тока с бесконечной величиной импеданса и однородной спектральной плотностью (белый спектр) выходного тока $4kTG$ (если $\hbar\omega \ll kT$) [27]. Казалось бы, невозможно принять этот результат в случае отрицательных температур. Мы, однако, уже отмечали выше, что система с отрицательной температурой под действием монохроматического излучения (или электрического напряжения) не поглощает, а излучает. Следовательно, при отрицательной T отрицательно и G (G зависит также от частоты, но это не имеет значения) и, таким образом, мощность генератора шумов, $4kTG$, всегда положительна, как и должно быть. Физической причиной этих шумов является спонтанное излучение с верхнего уровня (или уровней). Докажем это утверждение. Очевидно, что это некогерентное излучение имеет место и при положительных, и при отрицательных температурах. Для двухуровневой системы, имеющей температуру T, безразлично, положительную или отрицательную,

*) В настоящее время в связи с проблемой квантовой генерации электромагнитных волн оптического и инфракрасного диапазонов предложен и реализован целый ряд методов получения систем с отрицательной температурой. Сведения о новых методах получения отрицательных температур, например в газах, можно найти в работе[24], полупроводниках — в [25] и [26]. (*Прим. перев.*)

**) Известное сокращение выражения. «microwave amplification by stimulated emission of radiation» введено американскими физиками Цайгером, Гордоном и Таунсом. В отечественной литературе эквивалентом этого термина является термин «молекулярный усилитель и генератор», который принадлежит Басову и Прохорову (1954). (*Прим. перев.*)

имеем

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta}=\exp\left(\frac{E}{kT}\right)\approx 1+\frac{E}{kT},$$

если $E \ll kT$ (т. е., как и выше, $\hbar\omega \ll kT$), и

$$\frac{kT}{E}=\frac{n_\beta}{n_\alpha-n_\beta}.$$

Далее, для излучения, проходящего через систему, ее эквивалентная проводимость $G \sim (n_\alpha - n_\beta)$, так что

$$kTG \sim n_\beta. \qquad (7)$$

В левой части (7) стоит спектральная плотность шумов. В правой же части — заселенность верхнего уровня, которая определяет, очевидно, интенсивность спонтанного излучения. Таким образом, наше утверждение доказано.

4. ТЕМПЕРАТУРЫ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ КООРДИНАТ

Читатель, возможно, уже готов признать отрицательные температуры с точки зрения своего «здравого смысла» и достаточно подготовлен к тому, чтобы сделать еще один шаг в незнаемое. Мы имеем в виду использование концепции температуры в физических системах, явным образом зависящих от времени. Понятие температуры во вращающейся системе координат представляет наибольший практический интерес опять-таки для спиновых систем, но мы хотим стать на значительно более широкую точку зрения и рассматривать его как результат одного из возможных обобщений статистической термодинамики.

Для системы с почти эквидистантно расположенными уровнями, отвечающими большему слагаемому $\mathscr{H}_0$ полного гамильтониана $(\mathscr{H}_0+\mathscr{H}')$, зачастую оказывается удобным исключить (или почти исключить) слагаемое $\mathscr{H}_0$, не зависящее, как правило, от времени, с помощью преобразования подобия. Мы фактически переходим при этом к системе координат, «движущейся в соответствии с $\mathscr{H}_0$», и изучаем меньшие эффекты, связанные с $\mathscr{H}'$. Для системы спинов это эквивалентно переходу к вращающейся системе координат [16]. В этом случае главный член $\mathscr{H}_0$ в гамильтониане обычно обусловлен зеемановским взаимодействием магнитного момента спина (гиромагнитное отношение обозначим через γ) с сильным постоянным полем H_0. Именно благодаря этому взаимодействию появляется резонансная частота γH_0. Она представляет собой частоту вращения поперечной намагниченности (если последняя вообще существует) и соответствует величине $E/\hbar$ из § 1. Если мы хотим изменить намагниченность, мы должны, очевидно, приложить магнитное поле, вращающееся при этой или приблизительно при этой резонансной частоте. Переход к осям координат, вращающимся с частотой γH_0 вокруг направления H_0, приводит к эффективному устранению прецессионного движения намагниченности. Кроме того, вращающееся поле H_1 становится статическим. Теперь намагниченность фактически не чувствует H_0, а чувствует только H_1 и «прецессирует во вращающейся системе координат» около направления H_1. На рис. 12, *б* показан момент, когда равновесная намагниченность, направленная на рис. 12, *а* вдоль H_0, повернулась на 90° вокруг вращающегося поля H_1. При более последовательном квантовомеханическом описании говорят, что нашей системе, гамильтониан которой $\mathscr{H}_0+\mathscr{H}_{\text{вз}}$, где член $\mathscr{H}_{\text{вз}}$ отвечает за взаимодействие между частицами и $\mathscr{H}_{\text{вз}} \ll \mathscr{H}_0$, мы дали сначала прийти в равновесие при температуре θ, а затем стали облучать систему излучением с частотой $E/\hbar$. Последнему отвечает дополнительный член $\mathscr{H}_1(t)$ в гамильтониане.

Предположим, что мы имеем ситуацию, изображенную на рис. 12, *б*, и затем внезапно увеличиваем фазу поля $H_1(t)$ на $90°$, как это показано на рис. 12, *в*. Намагниченность направлена теперь вдоль H_1 и удерживается фактически в этом вращающемся направлении. То преобразование подобия, благодаря которому мы исключили H_0, оставило два других члена, хотя и модифицировало их, скажем, в $\mathscr{H}$ и $\mathscr{H}^*_{\text{вз}}$, причем эти последние величины можно получить из формул *). Спин чувствует теперь только «постоянное» поле H_1 (от члена $\mathscr{H}^*_1$) и поля, отвечающие $\mathscr{H}^*_{\text{вз}}$; обозначим их, скажем, через δH^*. Если $H_1 \gg \delta H^*$ (мы используем это неравенство в иллюстративных целях, в действительности зачастую достаточно менее жесткое неравенство), мы приходим к ситуации, подобной той, когда $H \gg \delta H$ в лабораторной системе координат. Намагниченность $\overline{I}_{\text{поп}}$, направленная вдоль H_1, стремится теперь остаться неизменной, так как для того, чтобы изменить заселенности вращательных уровней, требуется энергия порядка $\hbar\gamma H_1$. Тем не менее, в системе могут идти процессы, аналогичные изображенным на рис. 3, т. е. может устанавливаться наиболее вероятное распределение по уровням, нечто вроде распределения Больцмана. С другой стороны, благодаря тому же самому спиновому обмену с сохранением энергии, система может быстро потерять любую намагниченность, направленную под прямым углом к $\overline{I}_{\text{поп}}$, т. е. $\overline{I}_{\text{поп, поп}}$. Мы имеем, следовательно, соответствие «лабораторная система отсчета $\to$ вращающаяся система отсчета», $H_0 \to H_1$, $\overline{I}_z \to \overline{I}_{\text{поп}}$ и т. д., и это побуждает нас исследовать возможность соответствия: температура в лабораторной системе координат — температура во вращающейся системе координат. Такая возможность была впервые установлена Редфилдом [17], рассмотревшим ряд случаев, но не включившим в рассмотрение процесс, описанный выше. Мы не будем сейчас здесь вдаваться в связанные с этим подробности.

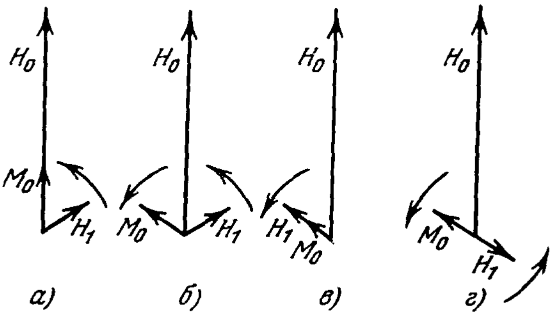

Рис. 12. Получение в эксперименте состояний с температурой во вращающейся системе координат (*б*) отвечает положительной, *г*) — отрицательной температуре).

Коротко говоря, следует показать, что наша система описывается матрицей плотности, имеющей во вращающейся системе координат вид

$$\varrho^* = \frac{\exp(-\mathscr{H}^*/kT_{\text{вр}})}{\operatorname{Sp}\exp(\mathscr{H}^*/kT_{\text{вр}})},$$

где $\mathscr{H}^*$ —«вращательный» гамильтониан (в действительности мы пренебрегли некоторыми членами, зависящими от времени, но это вполне допустимо) и $T_{\text{вр}}$ — искомая температура во вращающейся системе координат. Несколько упрощая, можно сказать, что система координат, вращающаяся с угловой скоростью $\omega = E/\hbar$, характеризуется наименьшей временно́й зависимостью гамильтониана.

Если понятие температуры во вращающейся системе координат имеет какой-то смысл, то, очевидно, это же можно сказать и о понятии отрица-

*) $\mathscr{H}^* = \exp(i\mathscr{H}_0 t)\, \mathscr{H} \exp(-i\mathscr{H}_0 t)$.

тельной температуры во вращающейся системе координат. Последнюю можно получить в опыте, аналогичном описанному выше, с тем только отличием, что фазу поля H_1 следует не увеличить на 90°, а уменьшить на такую же величину. Намагниченность $\dot{I}_{\text{поп}}$ направлена в таком случае в направлении, противоположном H_1 (рис. 12, *г*). Мы можем, кроме того, провести эксперимент по изменению температуры во вращающейся системе координат, посылая на нашу систему излучение такой поляризации, чтобы оно вызвало переходы между «вращательными» уровнями. Для этого требуется поле, направленное вдоль оси z, и, таким образом, нужно просто промодулировать H_0. Если наши поля подобраны подходящим образом, $I_{\text{поп}}$ может достичь насыщения, т. е. $T_{\text{вр}} = \pm\infty$ (этот случай называется вращательным насыщением).

Можно заметить, далее, что если в нашем распоряжении имеются две системы спинов, то описанные выше манипуляции можно провести по отношению, например, только к одной системе. Мы можем, следовательно, располагать двумя системами, одна из которых имеет температуру во вращающейся системе координат, а другая — температуру в лабораторной системе координат. Обе они или одна из них могут иметь отрицательные температуры, а температура решетки остается при этом положительной. Можно далее исследовать вопрос о возможности теплового смешения систем, одна из которых обладает температурой в лабораторной системе координат, а другая — температурой во вращающейся системе координат, и даже вопрос о скоростях такого рода необратимых процессов. Это и было сделано в серии экспериментов, предложенных Ханом [18], слишком сложных для того, чтобы входить здесь в их детали.

Большинство «магнитных» экспериментов, которые можно провести в лабораторной системе отсчета при существовании «статических» температур, могут быть проведены во вращающейся системе отсчета при условии, что в ней существует температура. Сюда входят обратимые и необратимые процессы, а также охлаждение с помощью адиабатического размагничивания [19]. Возможно также существование различных температур, связанных с другими членами гамильтониана, но мы не будем фантазировать по этому поводу.

Достаточно сказать, что эти далеко не тривиальные обобщения понятий термодинамики, по-видимому, имеют смысл и, во всяком случае, оказывают нам заметную помощь, когда мы хотим разобраться в некоторых довольно сложных вопросах. Какую практическую пользу можно извлечь из всех этих экспериментов — дело совсем другое.

При исследовании магнитного резонанса пользуются иногда системами координат, совершающими двойное вращение. Например, точно так же, как мы избавились от H_0 с помощью некоторого подходящим образом выбранного вращения осей координат вокруг направления H_1, мы можем избавиться и от H_1 с помощью соответствующего вращения вокруг вращающейся оси, совпадающей с H_1 (заметим, что это будет не сложением, а умножением вращений). Автор берет на себя смелость высказать предположение, что скоро мы услышим о температуре в системах, испытывающих двойное вращение, но к этому мы будем уже хорошо подготовлены.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5577 (1954).
2. A. B. Pippard, Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge, University Press, 1957.
3. J. Wilks, The Third law of Thermodynamics, Oxford, University Press, 1961.

4. P. T. L a n d s b e r g, Thermodynamics with Quantum Statistics Illustrations, Interscience, New York, 1961.
5. U. F a n o, Rev. Mod. Phys. **29**, 74 (1957).
6. N. F. R a m s e y, Phys. Rev. **103**, 20 (1956).
7. M. W. Z e m a n s k y, Heat and Thermodynamics, Clarendon Press, New York, 1957.
8. H. G. S c h ö p f, Ann. Phys. **9**, 107 (1962).
9. См., например, A. A b r a g a m, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961 (см. перевод: А. А б р а г а м, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963); Year Book of the Physical Society, 1958, стр. 61.
10. P. T. L a n d s b e r g, Phys. Rev. **115**, 518 (1959).
11. E. M. P u r c e l l, Physica **17**, 282 (1951).
12. N. B l o e m b e r g e n, Physica **15**, 386 (1949).
13. E. M. P u r c e l l and R. V. P o u n d, Phys. Rev. **81**, 289 (1951).
14. N. F. R a m s e y and R. V. P o u n d, Phys. Rev. **81**, 278 (1951).
15. A. A b r a g a m and W. P r o c t o r, Phys. Rev. **109**, 1441 (1958) (см. перевод в сб. ПСФ, № 1 (1959)).
16. I. I. R a b i, N. F. R a m s e y and J. S c h w i n g e r, Rev. Mod. Phys. **26**, 167 (1954).
17. A. G. R e d f i e l d, Phys. Rev. **98**, 1787 (1955); **101**, 67 (1956).
18. M. E. E m s h w i l l e r, E. L. H a h n and D. K a p l a n, Phys. Rev. **118**, 414 (1960) и последующие статьи.
19. C. P. S l i c h t e r and W. G. H o l t o n, Phys. Rev. **122**, 1701 (1961).
20*. Н. Г. Б а с о в, Радиотехника и электроника **4**, 1180 (1959); Ф. В. Б у н к и н, Радиотехника и электроника 4, 886 (1959) *).
21*. Н. Г. Б а с о в, А. М. П р о х о р о в, ЖЭТФ **28**, 2, 249 (1955).
22*. Н. Г. Б а с о в, А. М. П р о х о р о в, ЖЭТФ **27**, 431 (1954).
23*. J. P. G o r d o n, H. J. Z e i g e r, C. H. T o w n e s, Phys. Rev. **95**, 282 (1954); **99**, 1264 (1955).
24*. В. Р. Б е н н е т т, УФН 81, 119 (1963).
25*. N. G. B a s o v, Quantum Electronics. Proceedings of the Third International Congress, Paris — N. Y., 1964, стр. 1769.
26*. О. Н. К р о х и н, Ю. М. П о п о в, Дополнение к русскому переводу книги Б. Лендьела «Лазеры», М., Изд-во «Мир», 1964.
27*. С. М. Р ы т о в, Теория электрических флуктуаций и теплового излучения, М., Изд во АН СССР (1953).
28*. Л. Д. Л а н д а у и Е. М. Л и ф ш и ц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
29*. И. П. Б а з а р о в, Термодинамика, М., Физматгиз, 1961.
30*. А. З о м м е р ф е л ь д, Термодинамика и статистическая физика, М., ИЛ, 1955.

*) Литература, помеченная звездочкой, добавлена переводчиком.