§ 73. Отрицательные температуры

Мы рассмотрим теперь некоторые своеобразные явления, связанные со свойствами парамагнитных диэлектриков. Последние характеризуются тем, что их атомы обладают более или менее свободно ориентирующимися механическими (а с ними и магнитными) моментами. Взаимодействие этих моментов (магнитное или обменное в зависимости от их взаимных расстояний) приводит к появлению нового «магнитного» спектра, налагающегося на обычный диэлектрический спектр.

Этот новый спектр целиком заключен в конечном энергетическом интервале—интервале порядка величины энергии взаимодействия магнитных моментов всех атомов тела, расположенных на определенных расстояниях друг от друга в узлах кристаллической решетки; отнесенная к одному атому, эта энергия может составлять от десятых долей до сотни градусов. В этом отношении магнитный энергетический спектр существенно отличается от обычных спектров, которые благодаря наличию кинетической энергии частиц простираются до сколь угодно больших значений энергии[1]).

В связи с этой особенностью можно рассмотреть область температур, больших по сравнению со всем допустимым интервалом значений энергии, приходящейся на один атом. Связанная с магнитной частью спектра свободная энергия $F_{\text{маг}}$ вычисляется при этом аналогично тому, как это делалось в § 32.

Пусть E_n—уровни энергии системы взаимодействующих моментов. Тогда имеем для интересующей нас статистической суммы

$$Z_{\text{маг}} = \sum_n e^{-E_n/T} \approx \sum_n \left(1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2\right).$$

Здесь, как и в § 32, формальное разложение в ряд по степеням, вообще говоря, не малой величины E_n/T даст после логарифмирования разложение по малой величине $\sim E_n/NT$, где N—число атомов. Полное число уровней в рассматриваемом спектре конечно и равно числу всех возможных комбинаций ориентаций атомных моментов; так, если все моменты одинаковы, это есть g^N, где g—число возможных ориентаций отдельного момента относительно решетки. Понимая здесь усреднение в смысле простого арифметического усреднения, перепишем $Z_{\text{маг}}$ в виде

$$Z_{\text{маг}} = g^N \left(1 - \frac{1}{T} \overline{E}_n + \frac{1}{2T^2} \langle E_n^2 \rangle\right).$$

---

[1]) Электронные (в том числе магнитные) спектры различных категорий твердых тел будут изучены в другом томе этого курса (том IX). В данном же параграфе рассматриваются лишь чисто термодинамические следствия указанного общего свойства магнитного спектра.

Наконец, логарифмируя и снова разлагая с той же точностью в ряд, получим для свободной энергии следующее выражение:

$$F_{\text{маг}} = -T \ln Z_{\text{маг}} = -NT \ln g + \overline{E}_n - \frac{1}{2T} \langle (E_n - \overline{E}_n)^2 \rangle. \qquad (73,1)$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{маг}} = N \ln g - \frac{1}{2T^2} \langle (E_n - \overline{E}_n)^2 \rangle, \qquad (73,2)$$

энергия

$$E_{\text{маг}} = \overline{E}_n - \frac{1}{T} \langle (E_n - \overline{E}_n)^2 \rangle \qquad (73,3)$$

и теплоемкость

$$C_{\text{маг}} = \frac{1}{T^2} \langle (E_n - \overline{E}_n)^2 \rangle. \qquad (73,4)$$

Будем рассматривать совокупность закрепленных в узлах решетки и взаимодействующих друг с другом атомных моментов как изолированную систему, отвлекаясь от ее взаимодействия с колебаниями решетки, которое обычно очень слабо. Формулы (73,1—4) определяют термодинамические величины этой системы при высоких температурах.

Приведенное в § 10 доказательство положительности температуры было основано на условии устойчивости системы по отношению к возникновению в ней внутренних макроскопических движений. Но рассматриваемая нами здесь система моментов по самому своему существу вообще неспособна к макроскопическому движению, и потому указанные соображения к ней неприменимы. Неприменимо также и доказательство, основанное на условии нормировки распределения Гиббса (§ 36),— поскольку в данном случае система обладает лишь конечным числом конечных же уровней энергии, то нормировочная сумма сходится при любом значении T.

Таким образом, мы приходим к любопытному результату, что система взаимодействующих моментов может обладать как положительными, так и отрицательными температурами. Проследим за свойствами системы при различных температурах.

При температуре $T = 0$ система находится в своем низшем квантовом состоянии, а ее энтропия равна нулю. По мере возрастания температуры монотонно возрастают также энергия и энтропия системы. При $T = +\infty$ энергия равна $\overline{E}_n$, а энтропия достигает максимального значения $N \ln g$; эти значения соответствуют равновероятному распределению по всем квантовым состояниям системы, в которое переходит при $T \to \infty$ распределение Гиббса.

Температура $T=-\infty$ физически тождественна с температурой $T=+\infty$; оба эти значения дают одинаковое распределение и одинаковые значения термодинамических величин системы. Дальнейшему увеличению энергии системы соответствует увеличение температуры от $T=-\infty$, причем температура, будучи отрицательной, уменьшается по абсолютной величине. Энтропия при этом монотонно убывает (рис. 10)[1]. Наконец, при $T=-0$ энергия достигает своего наибольшего значения, а энтропия снова обращается в нуль; система находится при этом в своем наиболее высоком квантовом состоянии.

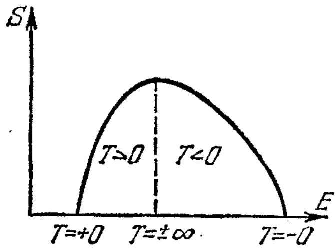

Рис. 10.

Таким образом, область отрицательных температур лежит не «под абсолютным нулем», а «над бесконечной температурой». В этом смысле можно сказать, что отрицательные температуры «более высоки», чем положительные. В соответствии с таким утверждением находится и тот факт, что при взаимодействии системы, обладающей отрицательной температурой, с системой, температура которой положительна (с колебаниями решетки), энергия должна переходить от первой ко второй, в чем легко убедиться тем же способом, каким рассматривался в § 9 обмен энергией между телами с различной температурой.

Состояния с отрицательной температурой могут быть фактически осуществлены в парамагнитной системе ядерных моментов в кристалле, в котором время релаксации t_2 для взаимодействия ядерных спинов друг с другом очень мало по сравнению со временем релаксации t_1 для взаимодействия спинов с решеткой (*E. Purcell*, *R. Pound*, 1951). Пусть кристалл намагничивается в сильном магнитном поле, после чего направление поля меняется на обратное настолько быстро, что спины «не успевают» последовать за ним. В результате система окажется в неравновесном состоянии с энергией очевидным образом более высокой, чем $\overline{E}_n$. В течение времени порядка t_2 система достигнет равновесного состояния с той же энергией. Если в дальнейшем поле будет адиабатически выключено, система останется в равновесном состоянии, которое будет, очевидно, иметь отрицательную температуру. Дальнейший обмен энергией между спиновой системой и решеткой, сопровождающийся выравниванием их температур, произойдет за время порядка t_1.

---

[1]) Вблизи точки максимума кривая $S=S(E)$ симметрична, но вдали от этой точки симметрии, вообще говоря, не должно быть.