

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Vratislav Vyšín

Záporné absolutní teploty

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 7 (1962), No. 4, 223--231

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138586>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1962

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# ZÁPORNÉ ABSOLUTNÍ TEPLoty

VRATISLAV VYŠÍN, Olomouc

V tomto článku je vysvětlen pojem záporné absolutní teploty. Je podán přehled základních prací z tohoto oboru, které se zabývají řešením problému jednak z hlediska statistické fyziky, jednak z hlediska klasické termodynamiky.

## I. ÚVOD

Na stránkách tohoto časopisu se již několikrát objevily zmínky o záporných absolutních teplotách (dále ZAT). Byl to populární článek D. A. FRANKA-KAMĚNĚCKÉHO [1], dále článek N. G. BASOVA a A. M. PROCHOROVA o molekulárních generátorech [2] a konečně článek K. ŽDÁNSKÉHO o maserech [3]. V tomto článku bychom chtěli podat přehled základních prací a ukázat formulaci problému.

Stav záporné absolutní teploty byl objeven PURCELLEM a POUNDEM [4], když studovali relaxační dobu jaderného spinu krystalu LiF v magnetickém poli. Ukázali, že ZAT lze zavést, je-li systém termicky izolován a má-li vlastnost, že každý element má svoji mez energie nejen jako spodní hranici, ale také jako horní hranici. Takový případ může nastat jen tehdy, když např. paramagnetické atomy jsou orientovány proti směru vnějšího pole. V krystalech LiF relaxační doba spin-mřížková je poměrně dlouhá. Při pokojové teplotě činí asi 5 minut, zatímco spin-spinová relaxační doba má dobu asi  $10^{-5}$  sec, což je doba Larmorovské precese jádrového momentu ve vnějším magnetickém poli. Jestliže relaxační doba spin-mřížková není ovlivňována kmity mříže, což je u LiF splněno, tvoří jaderné momenty dokonale izolovaný systém, což je jedna z podmínek zavedení ZAT. Purcellovi a Poundovi se podařilo dosáhnout stavu, při kterém jaderné momenty byly orientovány proti magnetickému poli. Spinový systém se dostal do stavu termodynamické rovnováhy a setrval v něm asi 5 minut. To byl právě stav ZAT. Po této době vlivem vzájemného působení spin-mřížkového přešel systém do stavu kladné absolutní teploty (dále KAT). Nutno si ovšem uvědomit, že ve stavu ZAT, kdy momenty mají antiparalelní orientaci v poli, má každý z nich maximální energii, které může v poli dosáhnout. Odtud plyne již předem kvalitativní závěr, že ZAT jsou vlastně vyšší než KAT, což blíže vysvětlíme ze statistického i termodynamického pojednání. Jeden z prvních pokusů o statistickou interpretaci ZAT nacházíme u LANDAUA [5]. Termodynamicky tento problém zpracoval RAMSEY [6], který také ukázal, jakým způsobem je nutno poopravit Planckovu-Kelvinovu formulaci II. věty termodynamiky, aby platila v oblasti ZAT.

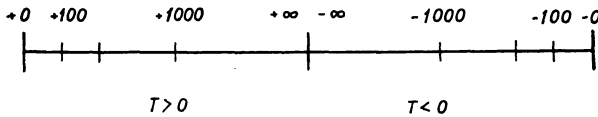
## II. KLASICKÁ TERMODYNAMIKA A ZAT

Klasická termodynamika předpokládá, že entropie  $S$  je monotónně rostoucí funkcí vnitřní energie  $U$ . To skutečně platí v oblasti KAT. Ukážeme si v dalším,

že může existovat systém, ve kterém entropie má maximum a pak klesá, to znamená, že směrnice entropie jako funkce vnitřní energie je záporná. Použijeme známého vztahu z termodynamiky

$$dU = T dS - \sum_i X_i dx_i, \quad (\text{II},1)$$

kde  $X_i$  je zobecněná síla a  $dx_i$  element zobecněné dráhy. Jak známo těmito zobecněnými silami mohou být tlak, povrchové napětí, intenzita vnějšího silového pole apod. Se zobecněnými silami jsou sdruženy zobecněné dráhy, jako např. objem, povrch, elektrický či magnetický náboj a jiné. V dalších úvahách se však omezíme na to, že  $x_i =$  = konst. V tom případě parciálním derivováním dostáváme



$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{x_i}^{-1}. \quad (\text{II},2)$$

Obr. 1. Teplotní stupnice obsahující kladné i záporné teploty.

Tento vztah můžeme považovat za termodynamické vyjádření charakteru teploty.

Ukážeme si průběh  $(\partial S/\partial U)_{x_i}$  v systému, který má tyto vlastnosti: Molekuly systému se mohou nacházet pouze ve dvou energetických stavech. Tím je energie systému ohraničena shora i zdola. Jestliže všechny molekuly jsou ve stavu nižší energie, má systém sice minimální energii, ale dokonale uspořádaný stav, tedy  $S = 0$ . Jsou-li všechny molekuly naopak ve stavu s vyšší energií, má systém sice maximální možnou energii, ale opět dokonale uspořádaný stav a znovu  $S = 0$ . Mezi oběma stavy jsou další stavy s nižším stupněm uspořádanosti a v těchto případech musí platit známá podmínka  $S > 0$ , neboť méně uspořádaný stav má větší entropii než stav uspořádanější. Mezi těmito stavy se sníženým stupněm uspořádanosti existuje samozřejmě stav, který má minimální uspořádanost. Takový stav má maximální entropii. V takovém případě  $(\partial S/\partial U)_{x_i} = 0$  a  $T \rightarrow \infty$ , což vyplývá z rovnice (II,2). V našem případě to bude tehdy, jestliže obě hladiny budou stejně obsazeny. Po dosažení maxima entropie opět klesá, směrnice entropie jako funkce vnitřní energie je záporná a teplota podle rovnice (II,2) má také zápornou hodnotu. Systém se dostal do oblasti ZAT. V našem zjednodušeném systému v této oblasti je více molekul ve stavu s vyšší energií, a tak vlastně ZAT jsou teplejší než KAT. Proto chceme-li dostat systém ze ZAT do KAT, musíme jej ochladit. Toto ochlazení se děje přes  $\infty^\circ\text{K}$ . Název záporná absolutní teplota není zcela výstižný a vplynul z matematického aparátu termodynamiky. Mohl by svádět k domněnce, že záporné absolutní teploty leží pod absolutní nulou. Nyní se budeme zabývat formulacemi I. a II. věty termodynamiky v oblasti ZAT. Definice termodynamických veličin práce a tepla jsou stejné jako v KAT, ale výrazy „teplejší“ a „chladnější“ doznají jisté změny. Při KAT označujeme ze teplejší ten systém, jehož teplota  $T$  je vyšší než nějakého jiného systému, který je v tomto případě chladnější. Záporné teploty jsou však vyšší než kladné, a proto musí me teplotní osu uspořádat, jak je tomu na obr. 1. Pro snazší srozumitelnost nazveme

teplejší ty systémy, které předávají teplo chladnějším, a to platí i v oblasti ZAT. Odděleně v oblasti KAT i ZAT jsou vyšší ty teploty, které mají větší algebraickou hodnotu, to znamená buď jsou kladnější, nebo méně záporné.

V oblasti ZAT může proběhnout cyklický děj, např. magnetický Carnotův cyklus. Stejně jako v oblasti KAT poměr obou různých teplot udává poměr tepla odevzdaného a přijatého. Dosud se nepodařilo provést Carnotův cyklus mezi oběma oblastmi. Při adiabatické magnetizaci se nám pouze podaří libovolně zvyšovat teplotu, ale nepodaří se nám přejít do oblasti ZAT. Stejně tak se nepodařilo systém cyklickým dějem převést ze ZAT do KAT a zpět.

Účinnost Carnotova cyklu je dána vztahem

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (\text{II},3)$$

kde  $\eta$  je účinnost,  $Q_2$  teplo odevzdané chladnějšimu rezervoáru při teplotě  $T_2$  a  $Q_1$  je teplo absorbované systémem při teplotě  $T_1$ . V oblasti KAT vždy platí  $T_1 > T_2$  a tedy  $\eta < 1$ . Platnost rovnice pro ZAT (II,3) by ovšem vedla k překvapivému závěru, neboť v této oblasti  $T_2 > T_1$ . V tom případě  $\eta$  je záporné a může být velmi velké. To ovšem znamená, že systém v důsledku záporné účinnosti by na vykonání cyklu práci spotřeboval, místo aby ji konal. Systém by v oblasti ZAT práci konal jedině tehdy, kdyby probíhal obráceně. Při nižší negativní teplotě by teplo absorboval a část by odevzdal při vyšší negativní teplotě. Rozdíl tepel by byla vykonaná práce. Ovšem teplo odevzdané systému při vyšší negativní teplotě by mohlo samovolně přejít zpět na chladnější rezervoár. Tím by teplejší rezervoár měl stejné množství tepla jako před provedeným dějem a chladnější rezervoár by tak odevzdal jen část tepla, ale to by bylo kvantitativně převedeno v práci, kterou by systém vykonával tím, že by chladnějšimu rezervoáru odebíral teplo; jinak by se však nic neměnilo. To je v rozporu s Planckovou-Kelvinovou formulací II. věty termodynamiky, ale na druhé straně si musíme uvědomit, že v oblasti ZAT jedině poklesem vnitřní energie se zvětšuje entropie; to mluví ve prospěch tohoto děje. Má-li tedy proběhnout Carnotův cyklus v oblasti ZAT a systém má produkovat práci, musí stroj přijmout teplo při nižší negativní teplotě a jeho část odevzdat při vyšší. Rozdíl tepel je pak ekvivalentem práce. V tomto případě  $\eta < 1$ , což je stejné jako v oblasti KAT.

Po těchto úvahách můžeme ukázat konečné formulace II. věty termodynamiky pro KAT i ZAT.

1. Entropie je v obou případech stavovou veličinou a v izolovaném systému nemůže nikdy klesat.

2. Není možno konstruovat stroj, který by uzavřeným cyklem převáděl teplo z chladnějších těles na teplejší a nic jiného by se nedělo.

3. Planckova-Kelvinova formulace je změněna v tom smyslu, že není možno konstruovat stroj, který by při uzavřeném cyklu pouze přijímal teplo v oblasti KAT a měnil je kvantitativně v práci nebo odevzdával teplo při ZAT na úkor práce stroji dodané.

Přihlížíme-li k těmto formulacím, lze odvodit termodynamické vztahy běžným způsobem. Z experimentálního hlediska je pak zřejmé, že potíže spojené s ochlazením chladného systému v oblasti KAT mají svou analogii se zahříváním teplého systému v oblasti ZAT.

Třetí věta termodynamiky zůstává v obou oblastech v platnosti. Tímto problémem se budeme zabývat v kapitole o statistické fyzice ZAT.

Odvození termodynamických potenciálů v oblasti ZAT ukázal HECHT [7]. Vychází z běžné matematické formulace I. věty termodynamiky

$$dU = dQ - dA', \quad (\text{II},4)$$

kde  $dU$  je diferenciál vnitřní energie,  $dQ$  teplo systémem přijaté z okolí a  $dA'$  vykonaná práce. Jestliže uvažujeme pouze objemovou práci, přechází rovnice (II,4) na tvar

$$dU = dQ - p dV. \quad (\text{II},5)$$

Entropie se může měnit ze dvou důvodů: Výměnou entropie s okolím a vzrůstem entropie v důsledku ireverzibilního děje. Entropie vyměněná s okolím může mít hodnotu kladnou nebo i zápornou, kdežto entropie vzniklá ireverzibilním dějem je pouze kladná nebo se samozřejmě rovná nule při ději reverzibilním. Lze tedy psát pro změnu entropie

$$dS = dS' + dS'' = dQ/T + dS'', \quad (\text{II},6)$$

kde  $dS' = dQ/T$  je entropie vyměněná s okolím a  $dS''$  entropie vzniklá ireverzibilním dějem. Při termodynamickém ději lze dosáhnout toho, že i v neadiabaticky izolovaném systému může být entropie konstantní, tedy  $dS = dS' + dS'' = 0$  při ireverzibilním ději. V tom případě  $dS'$  je záporné a stejně veliké jako  $dS''$ ; to znamená, že teplo vzniklé ireverzibilním dějem je reverzibilně předáno okolí. Jestliže z rovnice (II,6) dosadíme do rovnice (II,5), dostáváme pro  $dU$

$$dU = T dS - T dS'' - p dV. \quad (\text{II},7)$$

V oblasti KAT pak z této rovnice plyne při konstantním  $S$  a  $V$

$$- dU \geq 0, \quad (\text{II},8)$$

kde znaménko nerovnosti platí pro děje ireverzibilní a znaménko rovnosti pro děje reverzibilní. Tím je tedy dáno, že při ireverzibilním ději při konstantní entropii vnitřní energie systému klesá. V oblasti ZAT entropie při ireverzibilním ději nemůže nikdy klesat, ale teplota má opačné znaménko a tím

$$dU \geq 0. \quad (\text{II},9)$$

V oblasti KAT výraz pro vzrůst entropie lze psát ve tvaru

$$dS'' = dQ''/T, \quad (\text{II},10)$$

kde  $dQ''$  je diferenciál Clausiova nekompensovaného tepla, které vzniká v důsledku ireverzibilního děje a v této oblasti má vždy kladnou hodnotu. V oblasti ZAT naproti tomu musí být vždy záporné, protože  $dS''$  je vždy kladné a  $T < 0$ .

Zcela obdobným způsobem ukázal Hecht, že ostatní termodynamické potenciály entalpie  $H$ , volná energie  $F$  a volná entalpie  $G$  splňují v oblasti KAT nerovnosti

$$-dH \geq 0, \quad -dF \geq 0, \quad -dG \geq 0 \quad (\text{II},11)$$

a v oblasti ZAT

$$dH \geq 0, \quad dF \geq 0, \quad dG \geq 0, \quad (\text{II},12)$$

kde znaménko rovnosti platí pro děje reverzibilní a znaménko nerovnosti pro děje ireverzibilní. Ukážeme si tato odvození. Pro entalpii použijeme rovnice

$$dH = T dS - T dS'' + V dp, \quad (\text{II},3)$$

odkud skutečně pro  $dH$  při konstantním  $S$  a  $P$  plyne  $-dH \geq 0$  v oblasti KAT a  $dH > 0$  v oblasti ZAT. Pro  $F$  a  $G$  použijeme rovnic

$$dF = -S dT - T dS'' - p dV, \quad (\text{II},14)$$

$$dG = -S dT - T dS'' + V dp, \quad (\text{II},45)$$

takže výrazy v rovnicích (II,11) a (II,12) byly odvozeny pro konstantní  $T$  a  $p$  v případě  $F$  a konstantní  $T$  a  $V$  v případě  $G$ .

Význam termodynamických veličin lépe vysvitne ze statistického pojednání, které umožní objasnit další vlastnosti systému v ZAT.

### III. STATISTICKÁ FYZIKA A ZAT

Jak jsme se již zmínili, pokusil se o statistické odvození podmínky rovnováhy LANDAU [5]. Je to jeden z prvních pokusů a je odvozen pro soubor paramagnetických atomů v magnetickém poli. Možnost vzniku záporné teploty je dána tím, že uvnitř tohoto systému vzhledem k jeho povaze nemůže vzniknout makroskopický pohyb, který je nutnou podmínkou, aby entropie byla stále rostoucí funkcí vnitřní energie. Jak známo, u ideálního plynu při zvětšování objemu dochází k růstu entropie. Toto odvození má tedy poněkud omezenou platnost.

Podobně je tomu u RAMSEYE [6], který rovněž použil statistické metody, ale pouze pro systém, ve kterém jsou jen 4 hladiny energie. Formuloval však základní myšlenku, že hamiltonián systému  $\mathcal{H}$  je složen ze dvou částí podle vzorce

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}, \quad (\text{III},1)$$

kde  $\mathcal{H}_{int}$  je hamiltonián vzájemného působení, o kterém předpokládáme, že je malé, ale přesto jeho účinkem dochází k ustavení vnitřní rovnováhy.  $\mathcal{H}_0$  je hamiltonián částic ve vnějším poli. Jestliže každá částice má svůj hamiltonián  $\mathcal{H}_j$ , platí pro  $N$  částic, které tvoří systém,

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j. \quad (\text{III},2)$$

Každému  $\mathcal{H}_j$  přísluší prostorově izotropní vlastní hodnota energie  $\varepsilon_i$ ; jestliže hladiny energie jsou od sebe stejně vzdáleny a tato vzdálenost je  $\varepsilon$ , platí

$$\varepsilon_i = i\varepsilon, \quad i = 1, 2, 3, \dots m. \quad (\text{III},3)$$

Kromě toho platí  $m \ll N$ . Za těchto podmínek se podařilo COLEMANOVI a NOLLOVI [8] nalézt metodami klasické statistiky Maxwellovy-Boltzmannovy, jak je např. vyložena SCHROEDINGEREM [9], důležité vztahy, které dále uvedeme. Je to především výraz pro vnitřní energii  $U(\beta)$ , kde  $\beta$  je parametr, který souvisí s teplotou  $T$  vztahem

$$\beta = -1/kT, *$$
 (III,4)

kde znaménko minus je voleno proto, aby pro stále rostoucí  $\beta$  od  $-\infty$  přes nulu do  $+\infty$  teplota stále stoupala od  $+0$  přes  $\pm\infty$  k  $-0$ . Vnitřní energie má pak tvar

$$U(\beta) = \frac{N \sum_{i=1}^m \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^m e^{\beta \varepsilon_i}}. \quad (III,5)$$

Zlomek v tomto výrazu není nic jiného než střední energie jedné molekuly. Pomocí této rovnice však určíme, že  $U(\beta)$  je rostoucí funkcí  $\beta$ . Derivujeme  $U(\beta)$  podle  $\beta$  a po úpravě dostáváme

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dU(\beta)}{d\beta} \left( \sum_{i=1}^m e^{\beta \varepsilon_i} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2 e^{\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j)}. \quad (III,6)$$

Vzhledem k tomu, že  $\varepsilon_i$  je vždy kladné a rozdíl  $\varepsilon_i - \varepsilon_j$  se vyskytuje v druhé mocnině, je jasné, že výraz  $dU(\beta)/d\beta$  je kladný, a tedy  $U(\beta)$  je rostoucí funkcí  $\beta$ . Již dříve jsme se zmínili o tom, že ZAT mohou být zavedeny pouze v systému s horní a dolní limitou energie. Pro  $\beta = -\infty$ , tedy pro  $T = +0^\circ$ , všechny částice budou ve stavu nejnižší energie a pro  $\beta = +\infty$ , tedy pro  $T = -0$ , naopak ve stavu s nejvyšší energií, takže limitu energie dostáváme ve tvarech

$$\lim U(\beta) = N\varepsilon_1 = U_1, \quad (III,7)$$

$$\lim U(\beta) = N\varepsilon_m = U_m. \quad (III,8)$$

Pro  $\beta = 0$ , tedy pro  $T = \pm\infty$ , dostáváme  $U = U_0$  ve tvaru

$$U_0 = \frac{N}{m} \sum_{i=1}^m \varepsilon_i. \quad (III,9)$$

Protože entropie  $S$  je funkcí  $U(\beta)$ , musí být také funkcí  $\beta$  a výraz pro entropii lze psát ve tvaru

$$S(\beta) = k \left\{ N \ln \sum_{i=1}^m e^{\beta \varepsilon_i} - \beta U(\beta) \right\}. \quad (III,10)$$

\*) Nutnost záporného znaménka v našem případě vyplývá z rovnic (III, 10) a (II, 1). V (II, 1) položíme  $\bar{\alpha}_i = 0$  a z (III, 10) vypočítáme  $dS = \partial S/\partial U dU + \partial S/\partial \beta d\beta = -k\beta dU$ . Po dosazení do (II, 1) dostáváme  $\beta = -1/kT$ , což je (III, 4). COLEMAN a NOLL záporné znaménko zavádějí definatoricky pro větší výhodu. Stejného výsledku dosáhneme dosazením  $(\partial S/\partial U)_{x_i}^{-1}$  do (II, 2).

Abychom určili jakou funkcí  $S(\beta)$  je, derivujeme  $S(\beta)$  podle  $\beta$ , čímž dostaneme

$$\frac{dS}{d\beta} = k \left\{ N \frac{\sum_{i=1}^m \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^m e^{\beta \varepsilon_i}} - U(\beta) - \beta \frac{dU(\beta)}{d\beta} \right\}. \quad (\text{III},11)$$

Podíl sumací je však střední energie připadající na jednu molekulu a tento výraz po vynásobení  $N$  se musí rovnat  $U(\beta)$ , takže rovnice (III,11) se zjednoduší na tvar

$$\frac{dS}{d\beta} = -k\beta \frac{dU(\beta)}{d\beta}. \quad (\text{III},12)$$

Odtud ovšem plyne, že  $dS/d\beta$  musí mít vždy stejné znaménko jako  $-\beta$ , protože  $dU/d\beta$  je vždy kladné, jak jsme již dokázali.  $dS/d\beta$  může tedy nabývat hodnot

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\beta} &> 0 \quad \text{pro} \quad -\infty \leq \beta \leq 0, \\ \frac{dS}{d\beta} &< 0 \quad \text{pro} \quad 0 \leq \beta \leq +\infty, \\ \frac{dS}{d\beta} &= 0 \quad \text{pro} \quad \beta = 0. \end{aligned} \quad (\text{III},13)$$

COLEMAN a NOLL také odvodili výraz pro populaci jednotlivých hladin energie. Platí pro rovnovážné stavy v oblasti KAT i ZAT a má tvar

$$n_i = Ae^{\beta \varepsilon_i}, \quad (\text{III},14)$$

kde  $n_i$  je počet částic na energetické hladině s energií  $\varepsilon_i$  a  $A = e^{\lambda/k}$ , kde  $\lambda$  je Lagrangeův násobek. Zvolíme si dvě hladiny energie. První má hodnotu  $\varepsilon_i$  a druhá  $\varepsilon_{i+1}$ , při čemž platí  $\varepsilon_{i+1} > \varepsilon_i$ . V oblasti KAT dostáváme pro populace jednotlivých hladin čísla  $n_i$  a  $n_{i+1}$ :

$$n_i = Ae^{\beta \varepsilon_i}, \quad n_{i+1} = Ae^{\beta \varepsilon_{i+1}}. \quad (\text{III},15)$$

Protože v této oblasti je  $\beta < 0$ , platí

$$n_i > n_{i+1}. \quad (\text{III},16)$$

Větší populaci má tedy hladina s nižší energií, kdežto v oblasti ZAT je tomu právě naopak, protože  $\beta > 0$ , tedy

$$n_{i+1} > n_i. \quad (\text{III},17)$$

Odtud také plyne, že při  $\beta = -\infty$ , tedy při  $T = +0$ , bude drtivá většina částic v základním stavu energie, kdežto při  $\beta = +\infty$ , to znamená při  $T = -0$ , budou všechny částice v nejvyšším možném stavu energie.\*) Za těchto oprávněných před-

\*) Z této úvahy plyne, že možnost zavedení ZAT je obsažena v normovací podmínce statistické fyziky  $\sum_i w_i = 1$ , kde  $w_i$  je pravděpodobnost výskytu částice na  $i$ -té hladině. Pro  $w_i$  platí  $w_i \sim e^{\beta \varepsilon_i}$ .

Je-li  $\beta < 0$ , lze splnit normovací podmínku pro libovolný počet hladin. Pro konečný počet hladin



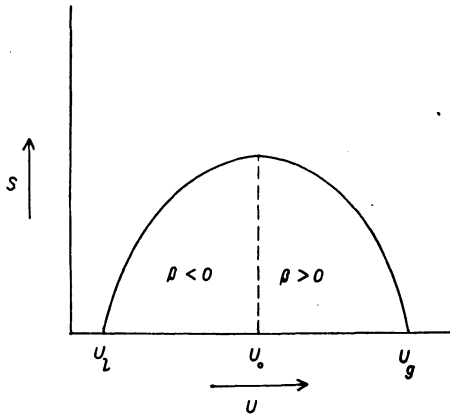
pokladů lze pak ukázat limitní hodnoty entropie

$$\lim_{\beta \rightarrow -\infty} S(\beta) = 0, \quad \lim_{\beta \rightarrow +\infty} S(\beta) = 0, \quad (\text{III},18)$$

jak lze dokázat z rovnice (III,10). Podobně pro  $S(0) = S_0$  dostáváme

$$S_0 = kN \ln m. \quad (\text{III},19)$$

Na obr. 2 je znázorněna závislost  $S(U)$  na  $U(\beta)$ . Oblast nalevo od  $U_0$  platí pro kladné teploty, tedy pro  $\beta < 0$ , a oblast napravo pro záporné teploty, tedy  $\beta > 0$ . Všechny stavy, které neleží na této křivce, jsou nerovnovážné a do rovnovážného stavu při konstantní entropii se dostanou v oblasti KAT tak, že  $U$  spěje k minimum, kdežto v oblasti ZAT k maximum.



Obr. 2. Závislost entropie  $S$  na vnitřní energii  $U$ .

#### IV. STABILITA SYSTÉMU SE ZAT

Když jsme si objasnili základní vlastnosti systému se ZAT, zbývá nám ještě vysvětlit, za jakých podmínek může být tento systém stabilní, hlavně zda vůbec může být stabilní. Z termodynamiky plyne, že jednou z podmínek stability je kladné molární

teplo  $C_V$ . Termodynamické odvození najde čtenář u BAZAROVA [10]. Nyní však ukážeme statistické odvození.

Pro  $C_V$  platí známý vztah

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{IV},1)$$

Místo  $\partial S / \partial T$  můžeme psát  $(\partial S / \partial \beta)(\partial \beta / \partial T)$ . Použitím vztahu  $\beta = -1/kT$  dostáváme po elementárních úpravách

$$C_V = -\beta \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_V. \quad (\text{IV},2)$$

tj.  $\sum_i^m w_i = 1$ , lze podmínku splnit pro  $\beta < 0$  i  $\beta > 0$ . V případě systému se zápornými energiemi (tj. systém se zvláštním druhem interakce mezi částicemi) lze normovací podmínku splnit pouze pro  $\beta > 0$ , tj. pro záporné teploty. K podobným výsledkům dochází RUMER [ŽETF 38 (1960), 1899], který vyšetřoval analytičnost stavové funkce  $Z(\lambda) = \int_0^\infty \varrho(\varepsilon) e^{\lambda \varepsilon} d\varepsilon$ , kde  $\varrho(\varepsilon)$  je energetické spektrum, na jehož vlastnostech závisí analytičnost  $Z(\lambda)$ . Je-li spektrum ohraničeno shora, je  $Z(\lambda)$  analytická v oboru  $-\infty \leq \beta \leq +\infty$ , kde  $\beta = \text{Re } \lambda$ . Není-li spektrum ohraničeno, pak analytičnost  $Z(\lambda)$  závisí na rychlosti jeho růstu. V našich případech lze ukázat, že  $Z(\lambda)$  je analytická pro  $\beta < 0$ , tj. pro kladné teploty.

Do této rovnice dosadíme z rovnice (III,12) za  $(\partial S/\partial \beta)_V$  a odtud plyne

$$C_V = k\beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V. \quad (\text{IV},3)$$

Derivace  $dU/d\beta$  je vždy kladná, jak jsme již ukázali, a parametr se vyskytuje pouze ve druhé mocnině. Z tohoto ovšem plyne, že

$$C_V > 0. \quad (\text{IV},4)$$

Tím jsme dokázali, že systém se ZAT může být stabilní. Jinak se z rovnice (IV,2) snadno přesvědčíme, že  $C_V$  pro  $\beta = 0$  se rovněž rovná nule. V tomto případě  $T = \pm \infty$  a nulová hodnota molárního tepla je dána tím, že při těchto teplotách malé dodání tepla z okolí způsobí velký vzrůst teploty. Na druhé straně z výrazu pro limitu entropie pro  $\beta = +\infty$  a  $\beta = -\infty$  opět plyne, že  $\lim C_V = 0$ . To je způsobeno tím, že při teplotách blízkých  $+0$  a  $-0$  se objevují veliké potíže s ochlazováním studeného systému v oblasti KAT a stejně tak s ohříváním teplého systému v oblasti ZAT.

Záporné absolutní teploty jsou teoretickým základem molekulárních generátorů a maserů.\*) Je však zcela možné, že v budoucnu se podaří objevit ještě jiné možnosti využití ZAT. Práce jsou teprve v počátcích a slibují mnoho do budoucnosti. V každém případě jsme svědky vzniku nového odvětví moderní fyziky.

#### Literatura

- [1] D. A. FRANK-KAMENÉCKIJ: Pokroky MFA 5
- [2] N. G. BASOV, A. M. PROCHOROV: Pokroky MFA 4
- [3] K. ŽBÁNSKÝ: Pokroky MFA 6, 137 (1961)
- [4] E. M. PURCELL and R. V. POUND: Phys. Rev. 81, 279 (1951)
- [5] L. LANDAU, E. LIŠIČ: *Statističeskaja fizika*, GITL, Moskva 1951
- [6] N. F. RAMSEY: Phys. Rev. 103, 20 (1956)
- [7] E. HECHT: Phys. Rev. 119, 1443 (1960)
- [8] B. D. COLEMAN and W. NOLL: Phys. Rev. 115, 262 (1959)
- [9] E. SCHROENDINGER: *Statistische Thermodynamik*, J. A. Barth, Leipzig 1952
- [10] I. P. BAZAROV: *Termodinamika*, GIFML, Moskva 1961

---

\*) U molekulárních generátorů, které pracují s molekulárními paprsky, nejde ve skutečnosti o ZAT, ale pouze o vzbuzené stavy. Záporné teploty nelze totiž zavést v tomto systému, neboť kinetická energie nemá horní mez. Výrazy s kinetickou energií se nemohou objevit, protože hmotnost  $m$  a teplota  $T$  musí mít stejné znaménko, jak ukázal STUECKELBERG [Helv. Phys. Acta 33, 605 (1960)]. Částice mají  $m > 0$ , a proto je také  $T > 0$ .