

Temperature absolute negative

Sergio Caprara

Dipartimento di Fisica

Università di Roma Sapienza

Concetto empirico di temperatura

- Definizione enciclopedica (da Treccani.it)

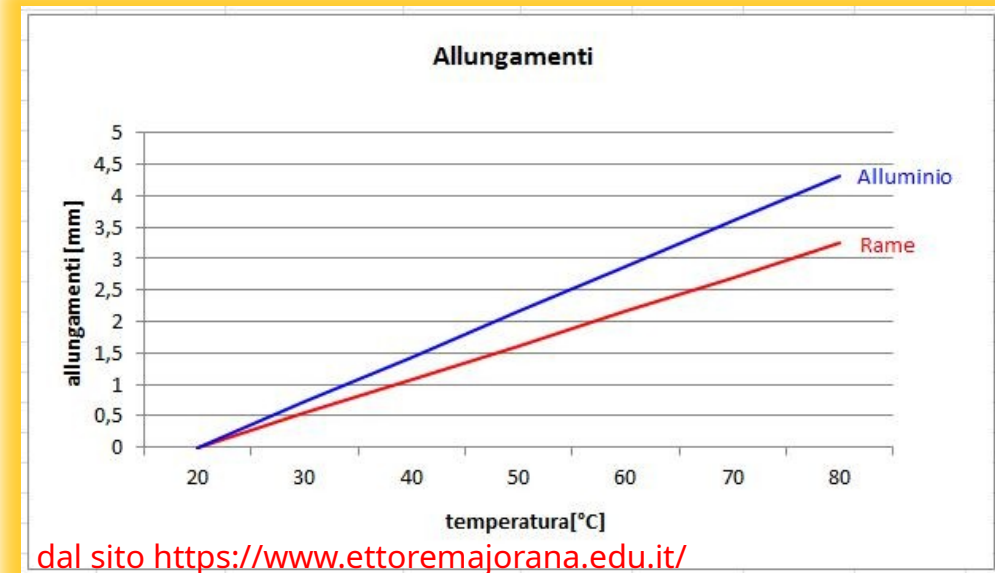
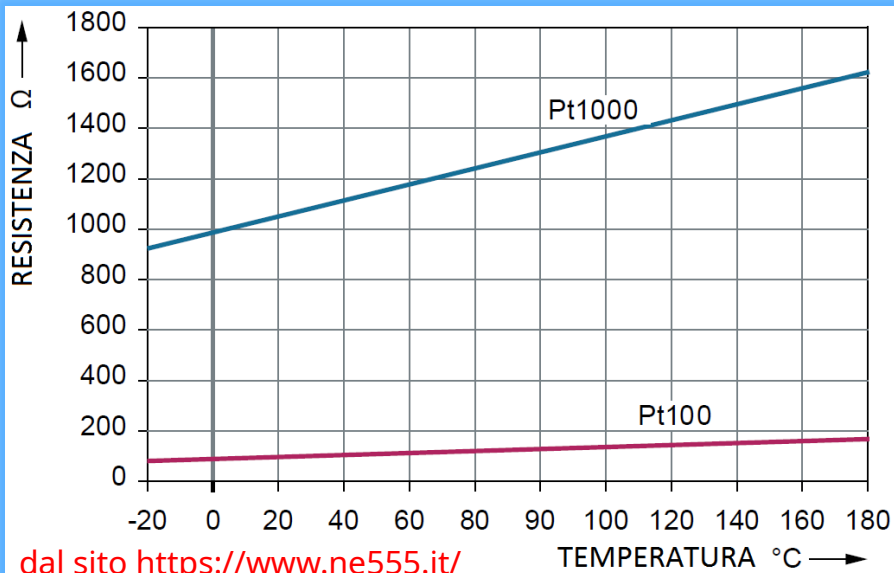
temperatura s. f. [dal lat. *temperatura* «mescolanza in giusta misura (di caldo e freddo, umido e secco)», der. di *temperare* (v. temperare); ...]. – **1.** In fisica, parametro che regola gli scambi spontanei di calore tra corpi diversi, per cui **il calore fluisce sempre dal corpo a temperatura superiore a quello a temperatura inferiore**; in modo soggettivo, la temperatura di un oggetto può essere confrontata con quella del corpo umano in base alla **sensazione tattile di caldo o di freddo**, determinata proprio dallo scambio di calore tra l'oggetto in questione e il corpo umano, per cui gli oggetti che risultano «caldi» sono quelli che cedono calore al corpo umano, e dunque hanno una temperatura maggiore, mentre quelli che risultano «freddi» sono quelli che assorbono calore, trovandosi a una temperatura minore

- Sensazione di **caldo** e **freddo**
- Esperimento delle tre bacinelle



Termometria

- Caratterizzare **lo stato termico** di un corpo
- Equilibrio termico e **principio zero** della termodinamica
- Proprietà **termometriche** (**dilatazione termica**, pressione di un gas, **resistenza elettrica** – III legge di **Ohm**, ...)
- Punti **fissi** (trasformazioni di stato, **calore latente**, liquefazione, ebollizione ...)
- Scale di **temperatura** (**Celsius**); termometri



Termometria e calorimetria

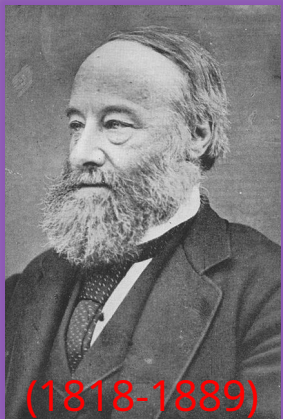
Calore e temperatura $Q = C \Delta \mathcal{T}$

$$C_1(\mathcal{T}_1 - \mathcal{T}_e) = C_2(\mathcal{T}_e - \mathcal{T}_2) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{T}_e = \frac{C_1 \mathcal{T}_1 + C_2 \mathcal{T}_2}{C_1 + C_2}$$

media pesata

$$\text{se } C_1 \gg C_2 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{T}_e \approx \mathcal{T}_1$$

da Wikipedia



(1818-1889)

Il **primo principio** della termodinamica (**Joule**)

$$dU = \delta Q - \delta L$$



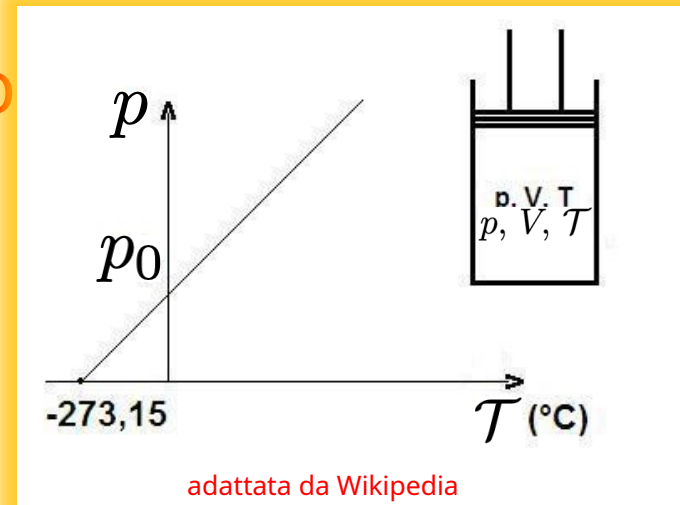
Temperatura assoluta

- Leggi dei gas perfetti (Gay-Lussac)

$$p = p_0 (1 + \alpha \mathcal{T}), \quad \alpha = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

- Suggerisce una **scala** di temperatura $T = \mathcal{T} + 273.15$
- Lo stato con $\mathcal{T} = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\Rightarrow$ appare singolare
(**zero assoluto**)
- Leggi dei gas riassunte nell'**equazione di stato**

$$pV = nRT$$



Entropia

- Temperatura assoluta come **fattore integrante** del calore

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

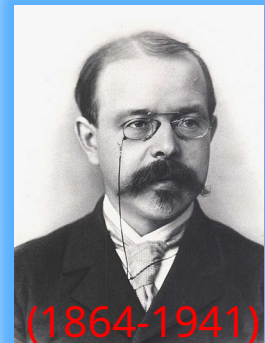
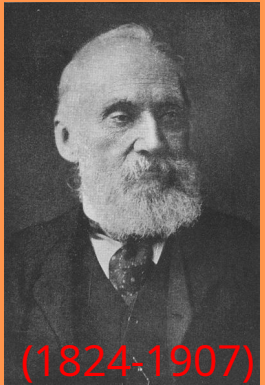
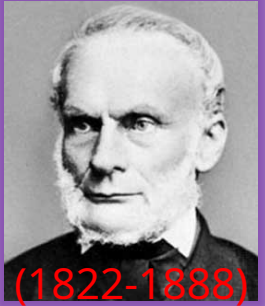
- Il **secondo principio** della termodinamica:

[da Wikipedia] È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno (**Clausius**)

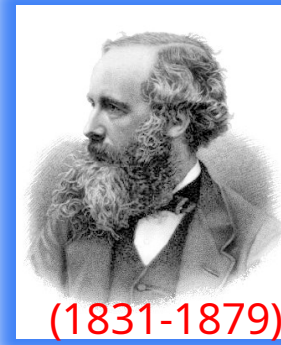
È impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia la conversione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea (**Kelvin**)

- Irraggiungibilità dello zero assoluto (**terzo principio** della termodinamica):

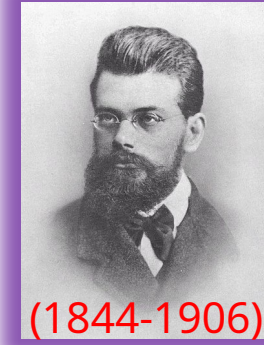
[da Wikipedia] Non è possibile per qualsiasi processo, anche se idealizzato, ridurre l'entropia di un sistema al suo valore allo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni (**Nernst**)



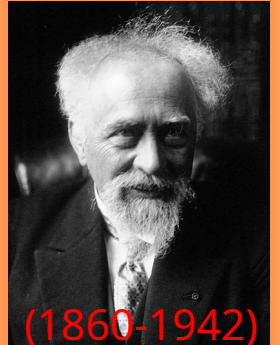
Teoria cinetica dei gas



(1831-1879)



(1844-1906)



(1860-1942)

da Wikipedia

- Esperienza dell'**espansione senza lavoro esterno** e proprietà dell'**energia interna** dei gas perfetti $U(T)$
- Gli **atomi** (Maxwell, Boltzmann, Perrin ...)
- Interpretazione **cinetica**: temperatura come **energia cinetica** media degli atomi

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}NkT$$

- Distribuzione delle **velocità** (Maxwell)

$$P(v_x^2)P(v_y^2)P(v_z^2) = P(v^2) \quad \Rightarrow \quad P(v^2) \propto e^{-mv^2/2kT}$$

Costanti

Costante dei gas perfetti, costante di Boltzmann, costante di
Avogadro

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

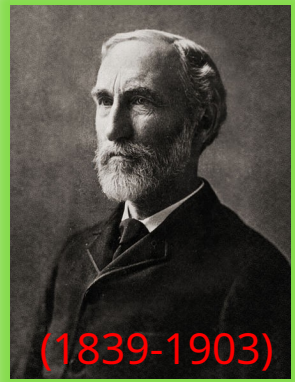
$$R = k N_A$$



Meccanica statistica

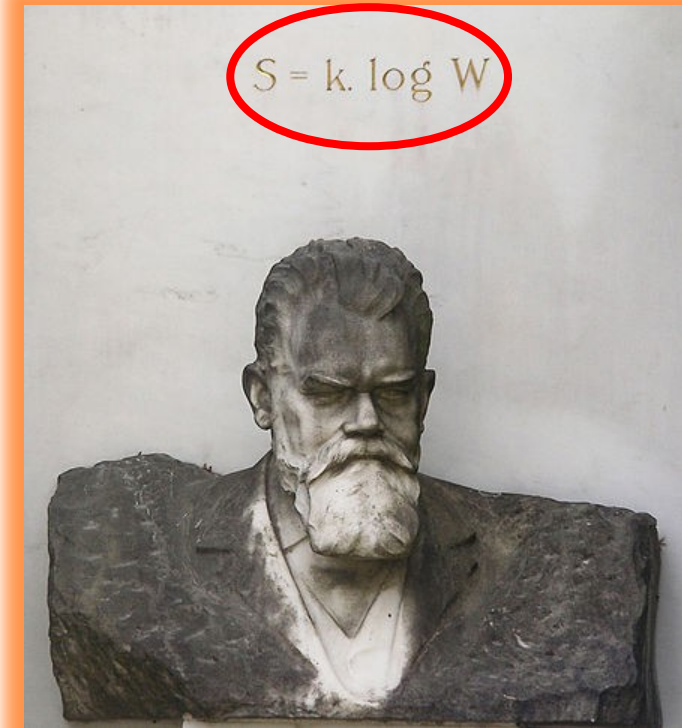
- Una formulazione teorica della termodinamica (**Gibbs**)
- Grandi numeri e fluttuazioni
- Ruolo chiave dell'**entropia** $P = A e^S$
- Sistema isolato composto da due sottosistemi che si scambiano energia. L'**energia totale è conservata**
$$E_1 + E_2 = E$$
- L'**entropia è additiva**
$$S(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_2 = E - E_1)$$
- Lo stato di **equilibrio** è quello che rende **massima** l'entropia

$$0 = \frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}$$



da Wikipedia

(1839-1903)

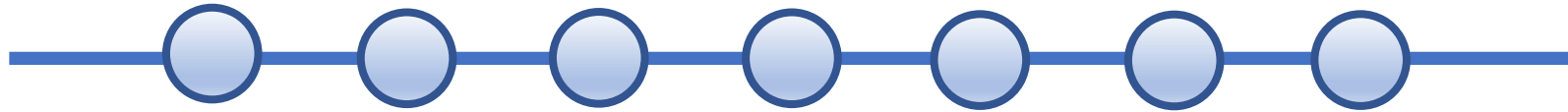


Temperature assolute negative

- All'**equilibrio termico** $\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}$
- Si definisce $\beta = \frac{dS}{dE}$
- L'equilibrio termico **si realizza** quando $\beta_1 = \beta_2$
- La **temperatura** della meccanica statistica è (sarebbe $T = \frac{1}{\beta}$)
stato più conveniente utilizzare β)
- Se si realizzano **condizioni** in cui $\frac{dS}{dE} < 0 \Rightarrow T < 0$

Un semplice modello a due livelli

- N **atomi**, ciascuno ha due possibili **livelli di energia** $E=0$ o $E=1$



- I valori possibili dell'**energia** del sistema sono $K=0, 1, 2, \dots, N$
- Il **numero di configurazioni** possibili è 2^N
- Il numero di modi diversi (**microstati**) di realizzare un **macrostato** con energia K è uguale al numero di modi di scegliere K oggetti tra N
- L'**entropia** è il logaritmo del numero di microstati che realizzano un dato macrostato



(1623-1662)

Il triangolo di Pascal

					1							$N = 0$
				1		1						$N = 1$
			1		2		1					$N = 2$
		1		3		3		1				$N = 3$
	1		4		6		4		1			$N = 4$
		1	5		10		10		5		1	$N = 5$
	1		6		15		20		15		6	$N = 6$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	$N = \dots$
$K = 0$	1	2	3	4	...	$N - 1$	N					

$$\binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!} \approx \left(\frac{N}{K}\right)^K \left(\frac{N}{N-K}\right)^{N-K} = \left[\varepsilon^{-\varepsilon} (1-\varepsilon)^{\varepsilon-1}\right]^N$$

Energia per atomo

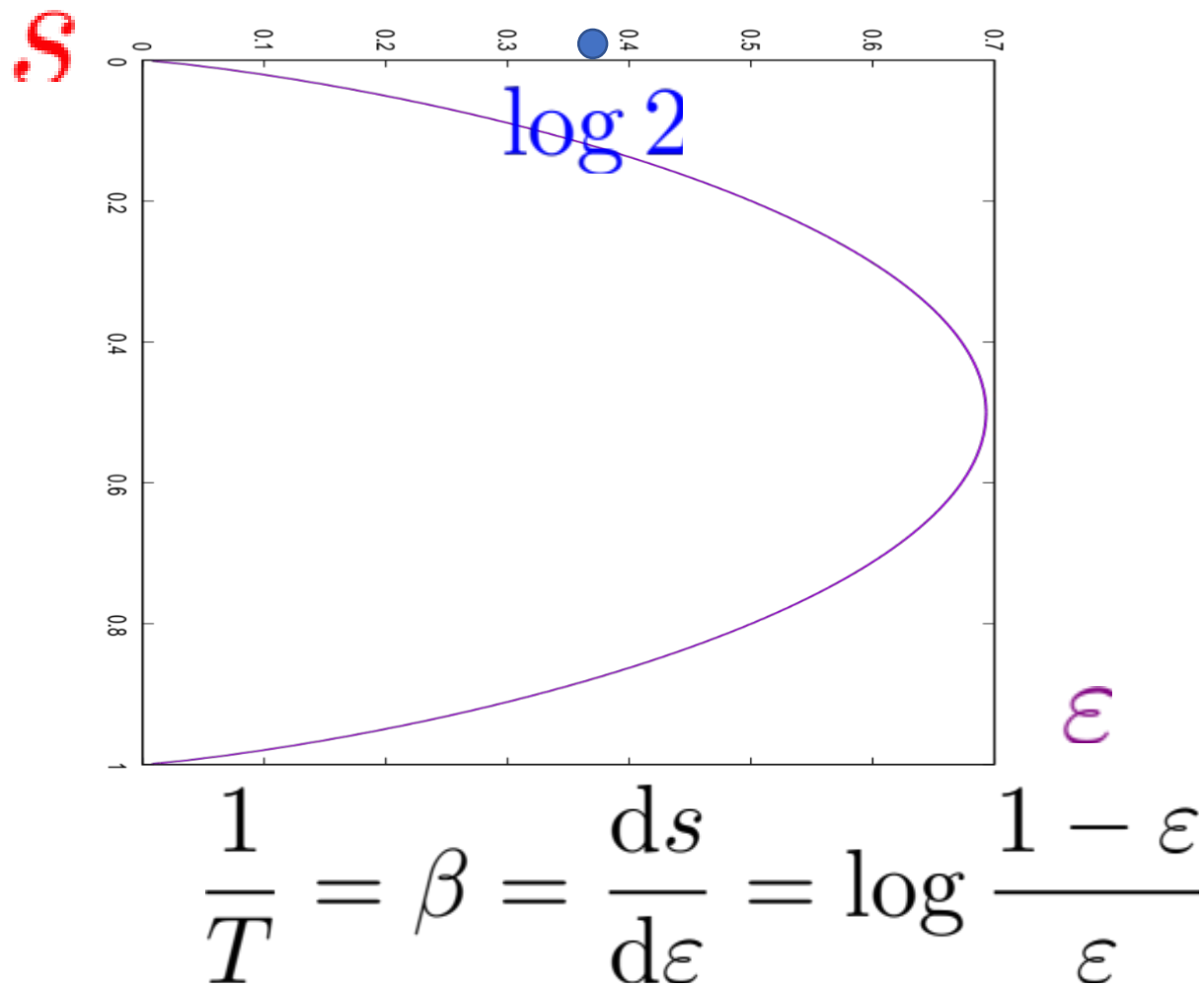
con $\varepsilon = \frac{K}{N}$

Numero di microstati con energia K

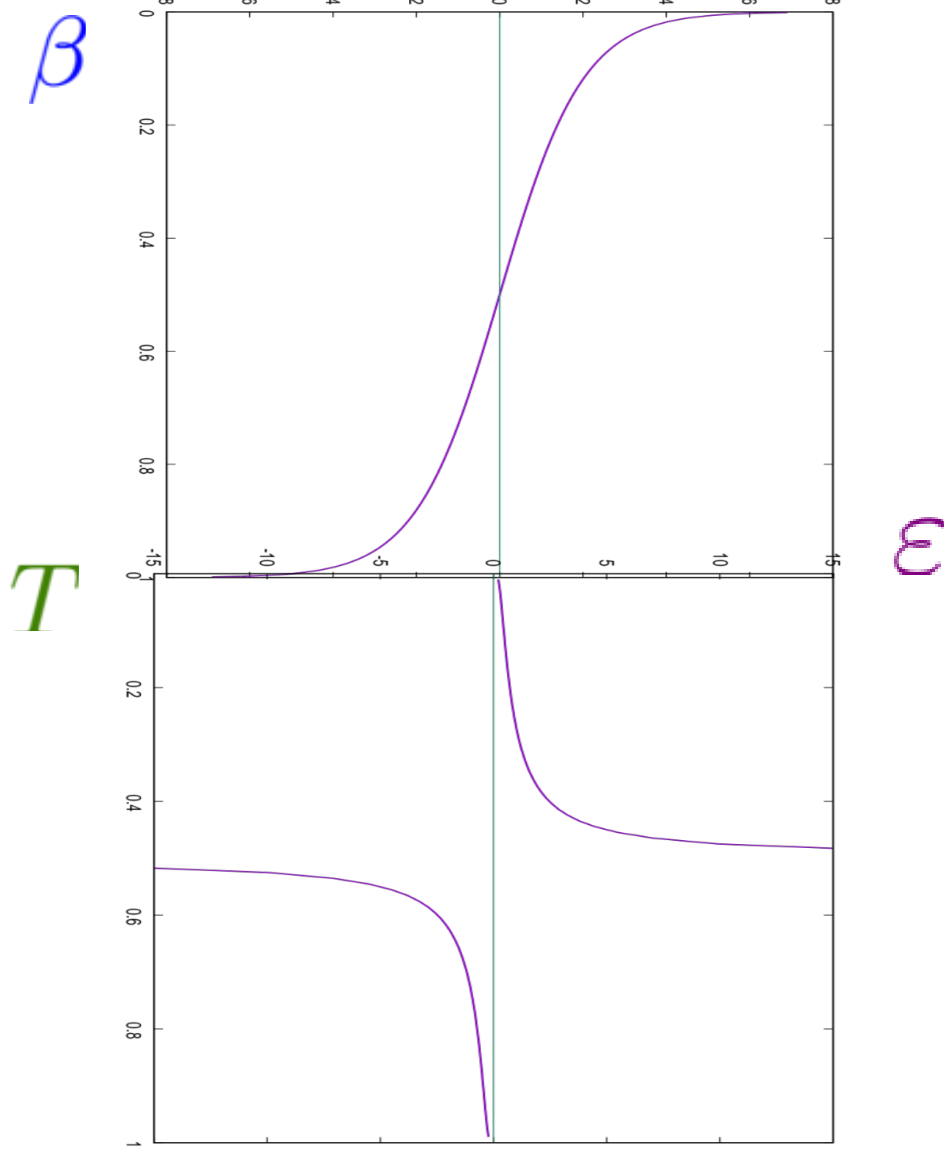
$$0 \leq \varepsilon \leq 1$$

Entropia per atomo

$$s = \frac{1}{N} \log \binom{N}{K} = -\varepsilon \log \varepsilon - (1 - \varepsilon) \log(1 - \varepsilon)$$



Temperatura

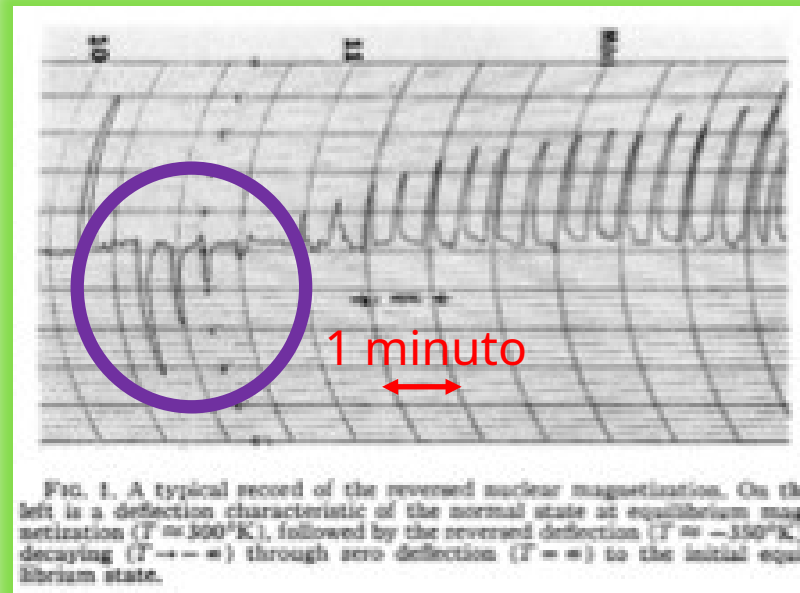


Commenti

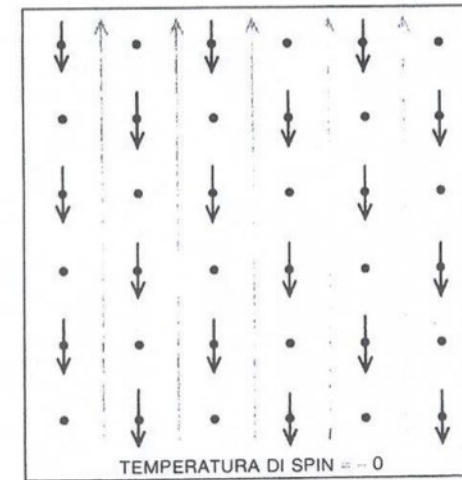
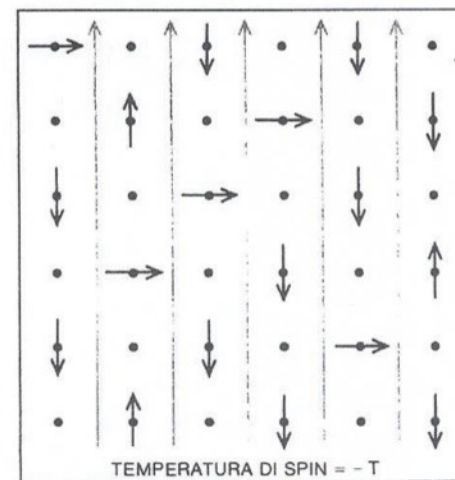
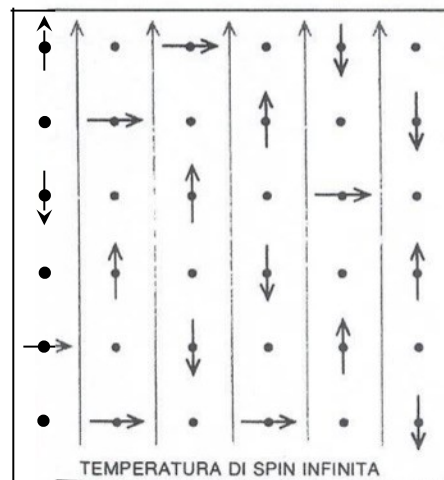
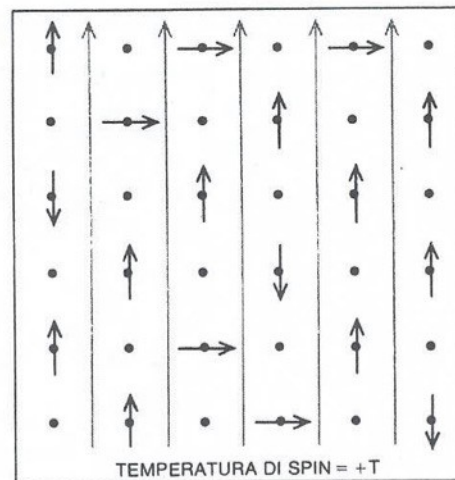
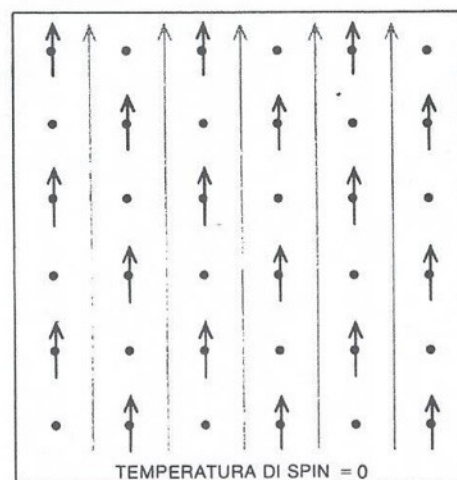
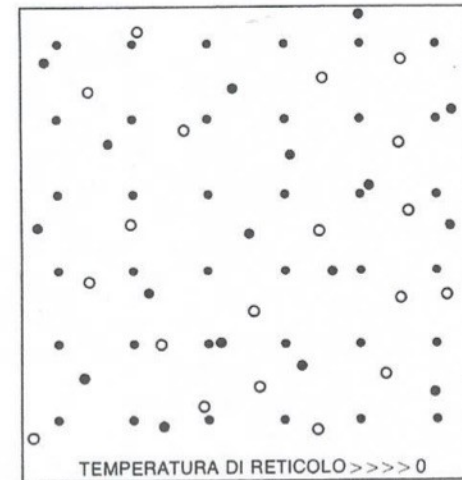
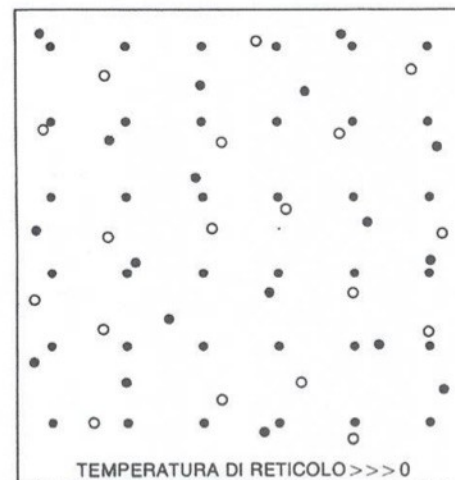
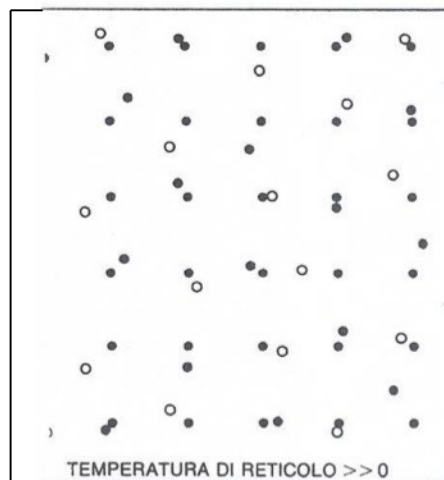
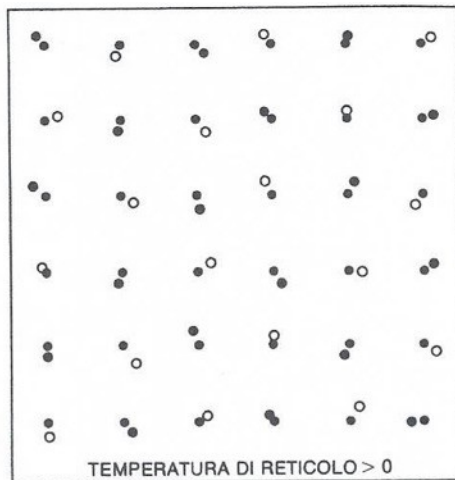
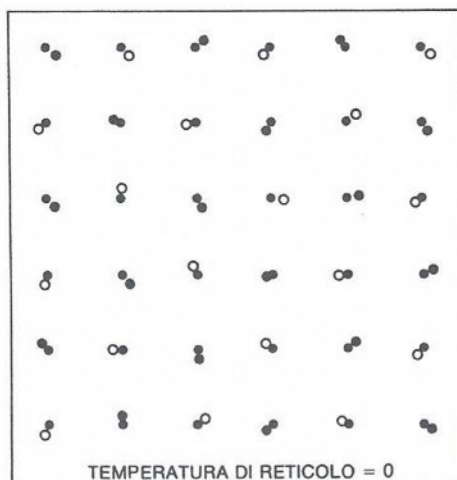
- Revisione di alcuni concetti: il **calore scorre spontaneamente** dal corpo con β minore al corpo con β maggiore (in questo senso **i corpi a temperatura negativa sono più caldi di quelli a temperatura positiva**)
- Gli stati a temperatura negativa sono accessibili solo per i gradi di libertà la cui **energia è limitata**
- Sono stati **metastabili**, lo scambio di energia con altri gradi di libertà è **inevitabile**, **l'equilibrio termico** si ristabilisce e non può che avvenire a **temperatura positiva**

Esperimenti

- Sistema di spin nucleari in un cristallo di **LiF** estremamente puro nel quale il tempo caratteristico dell'accoppiamento tra gli spin e il reticolo è di **5 minuti** a temperatura ambiente, mentre il tempo caratteristico di accoppiamento tra gli spin è di meno di **10^{-5} secondi**.



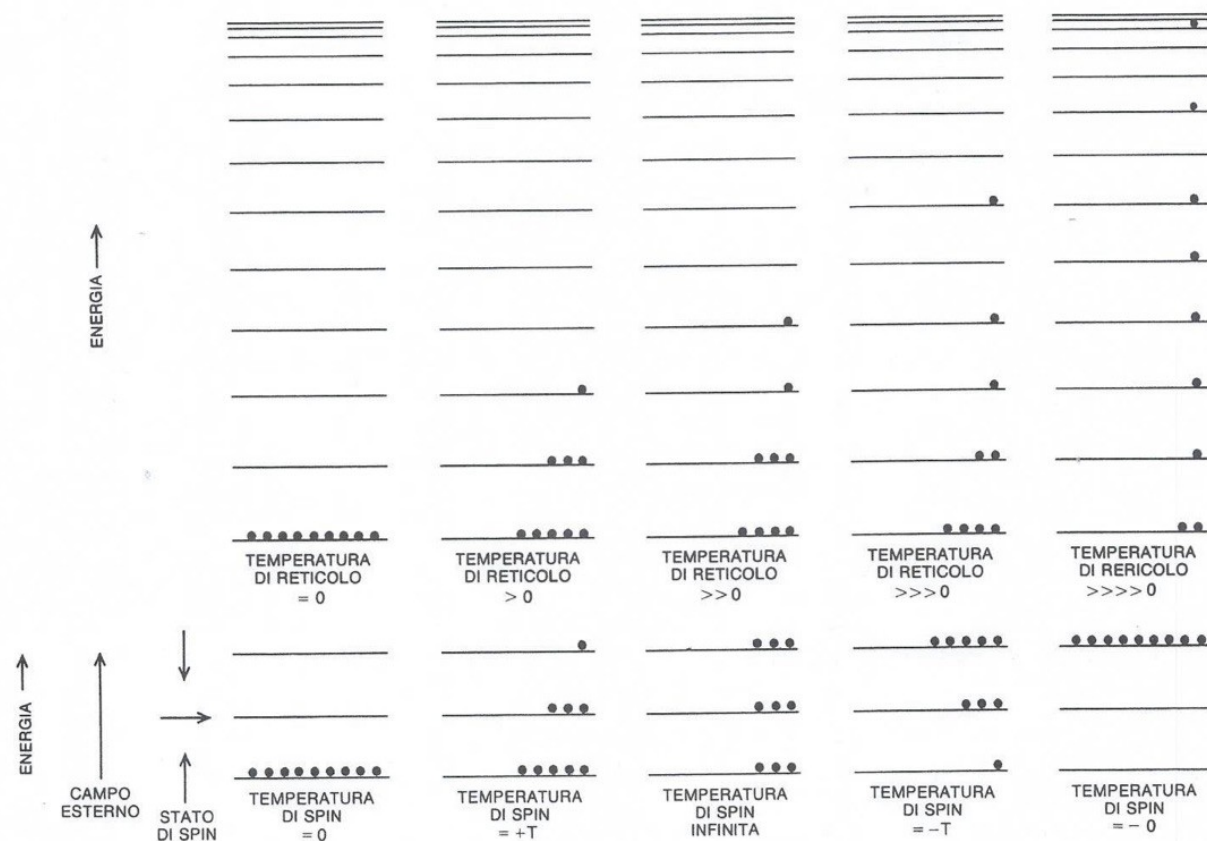
E. M. Purcell & R. V. Pound,
Phys. Rev. **81**, 279 (1951)



Il concetto di temperatura può essere applicato a un qualunque sistema fisico che possieda energia ed entropia (ovvero un disordine misurabile.) In un solido la temperatura di reticolo o temperatura ordinaria, (*in alto*), riflette il moto vibrazionale dei nuclei (*punti in colore*) intorno alla loro posizione media (*punti in nero*.) La temperatura cresce verso destra e così anche l'energia media dei nuclei. Ogni incremento dell'energia, inoltre, è accompagnato da un incremento dell'entropia. (Le variazioni in figura sono molto dilatate.) Un altro sistema per cui è definibile una temperatura (*in basso*) è costituito dagli spin (*freccie in colore*) dei nuclei in un cristallo. In un campo magnetico

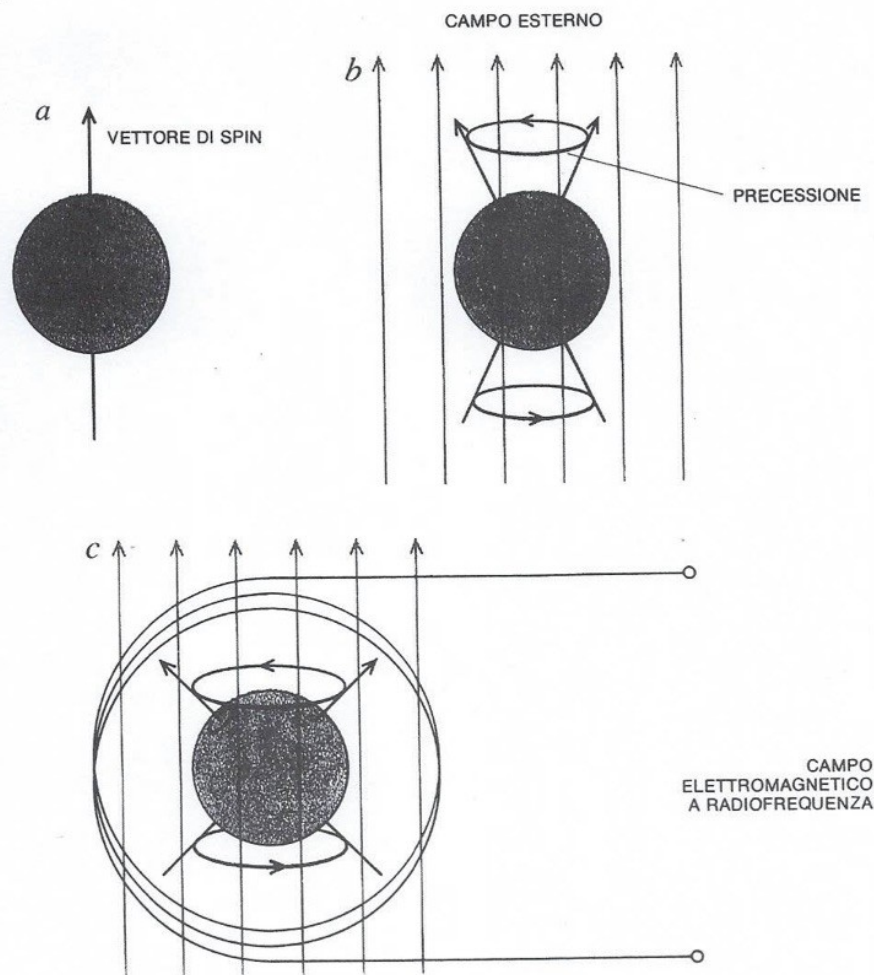
i vettori spin hanno solo poche orientazioni possibili, che, nel caso preso in considerazione nel disegno e nel testo, sono tre: parallela al campo, antiparallela o perpendicolare a esso. A temperatura di spin di zero assoluto (*all'estrema sinistra*) tutti gli spin si allineano parallelamente al campo, in uno stato che è caratterizzato da energia e entropia minime. Al crescere della temperatura di spin, un certo numero di spin salta a una differente configurazione e, a temperatura infinita (*al*

centro), gli spin sono egualmente distribuiti fra le possibili orientazioni; in questo stato il valore dell'entropia è massimo. L'aggiunta di ulteriore energia spinge una maggiore quantità di spin ad assumere l'orientazione antiparallela. Ne risulta una riduzione dell'entropia e, quel che più importa, la temperatura di spin diventa negativa. Quando tutti gli spin sono in orientazione antiparallela (*all'estrema destra*), l'entropia è minima mentre la temperatura ha raggiunto il valore di «meno zero».

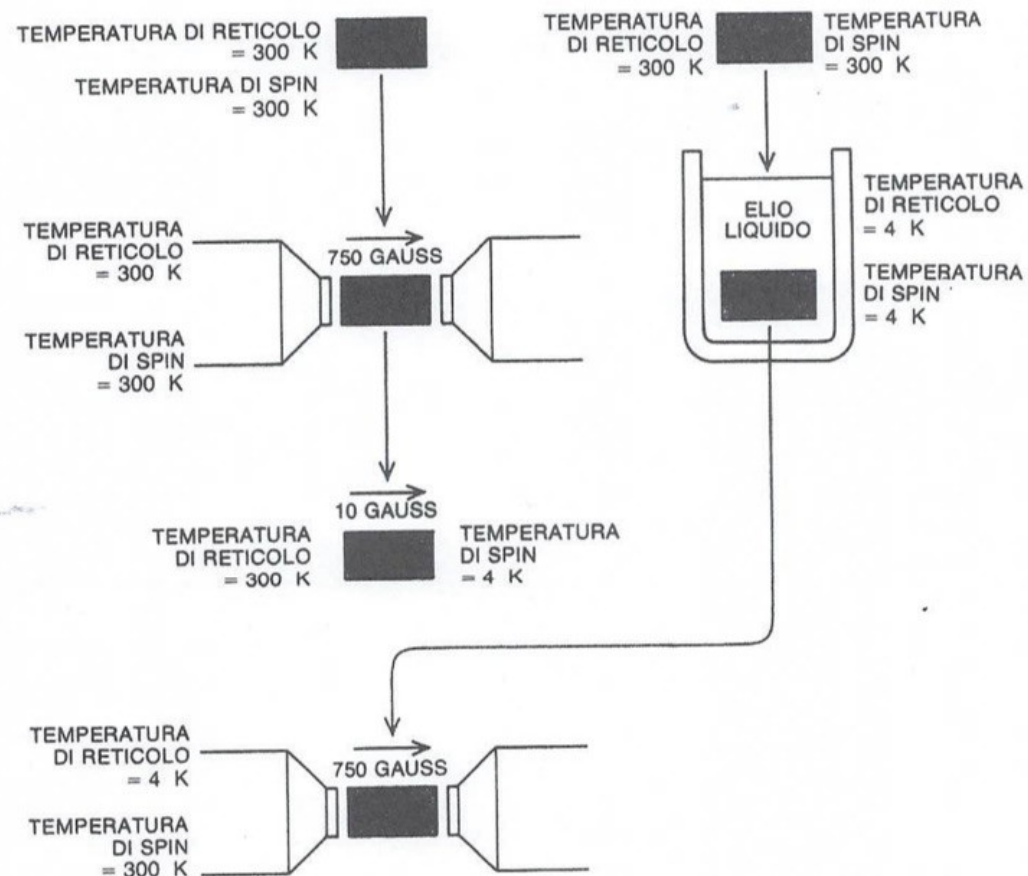


I livelli di energia in un solido corrispondono ai possibili stati del moto vibrazionale (*in alto*) o alle orientazioni di spin (*in basso*). Qui i livelli sono rappresentati come linee orizzontali e la loro energia è proporzionale alla loro altezza sopra il livello più basso; i punti colorati segnano il numero dei nuclei che occupano ciascun livello. Per ambedue i sistemi lo zero assoluto (*all'estrema sinistra*) è lo stato di energia minima, dal momento che tutti i nuclei sono nel livello di energia più basso possibile; questo è anche lo stato di minima entropia. L'entropia può essere considerata come una misura della difficoltà di ipotizzare in quale livello si trovi in un dato momento un certo nucleo: la difficoltà è chiaramente minima quando tutti i nuclei si trovano nello stesso livello. Nel sistema vibrazionale l'incremento dell'energia determina il fatto che alcuni nuclei vadano a occupare livelli più alti, ma la maggior parte dei nuclei resta ai livelli più bassi. Quando vengono occupati più livelli l'entropia cresce, poiché è più difficile stabilire in quale livello si trovi

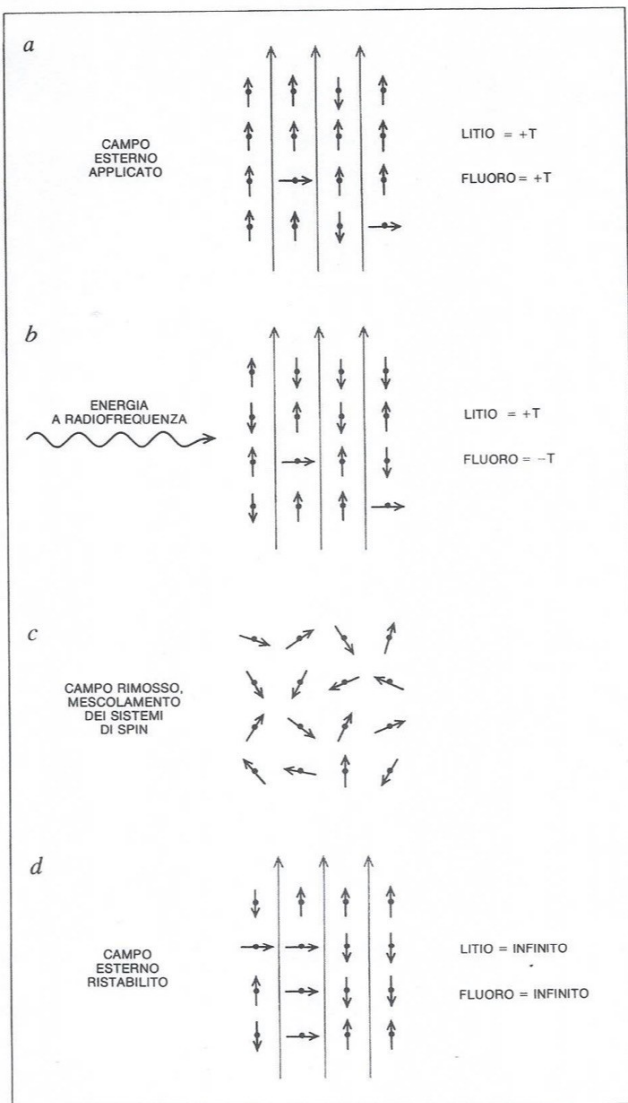
un dato nucleo. Potenzialmente il numero dei livelli disponibili è infinito e, a temperatura infinita (*all'estrema destra*), i nuclei sono distribuiti casualmente fra di essi: ogni livello, cioè, ha la stessa probabilità di tutti gli altri di essere occupato. Nel sistema di spin esistono solo tanti livelli energetici quante sono le possibili orientazioni dei nuclei, nel caso qui considerato tre. Come nel sistema vibrazionale, l'aggiunta di calore fa salire un certo numero di nuclei a livelli più alti, e a temperatura infinita (*al centro*) i nuclei sono distribuiti uniformemente fra i livelli disponibili. In quel momento l'entropia è massima. Poiché il numero dei livelli nel sistema di spin è finito, tuttavia, sono possibili stati di energia ancora più alta; la maggior parte o tutti i nuclei possono essere portati al livello più alto, quello antiparallelo. Poiché allora l'entropia diminuisce al crescere dell'energia, alla temperatura si deve assegnare un valore negativo. Quando tutti i nuclei sono nel livello più alto (*all'estrema destra*) l'entropia è di nuovo al minimo e la temperatura è meno zero.



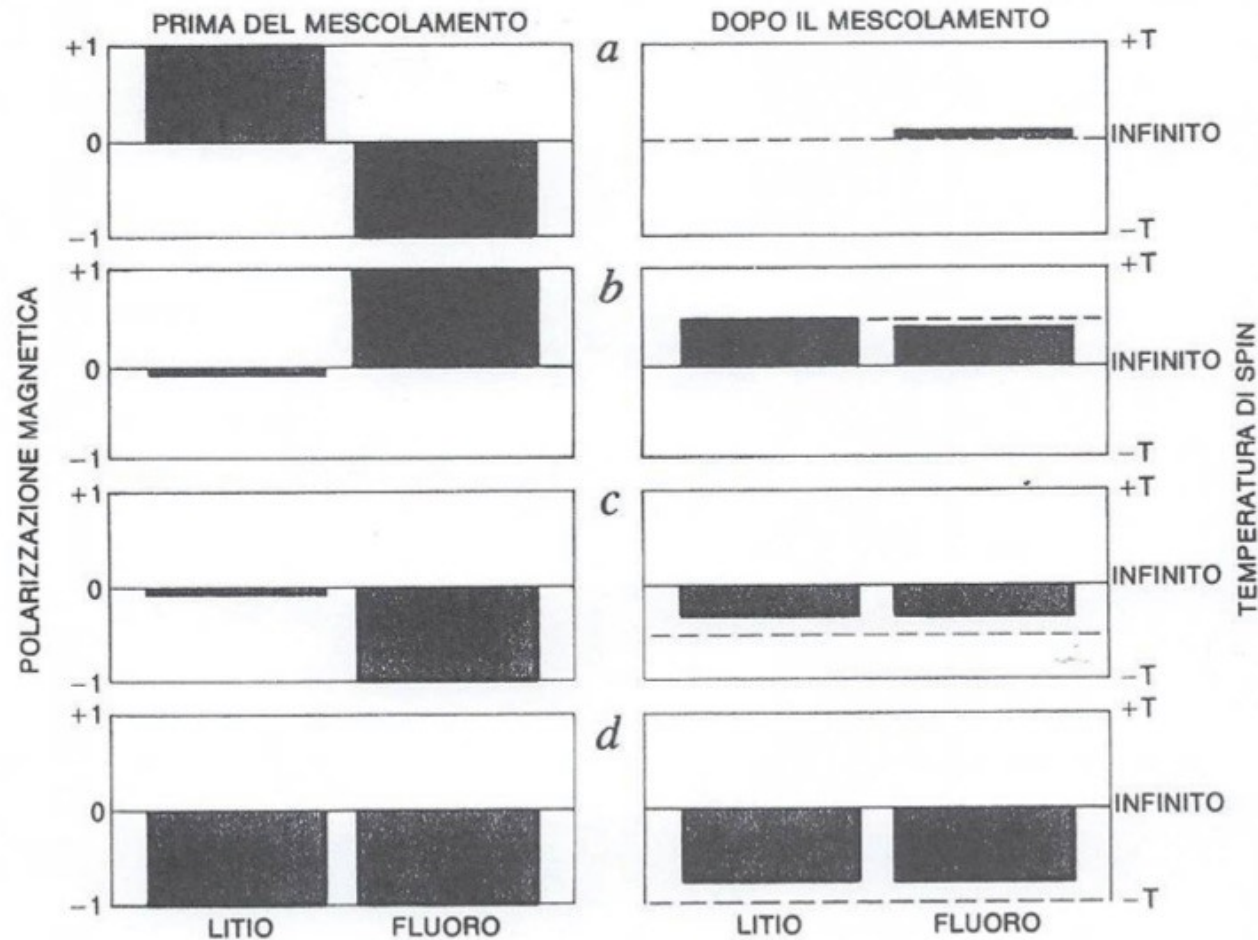
Lo spin di un nucleo definisce la sua orientazione. Si può tracciare una freccia lungo l'asse di spin (a); per convenzione il vettore di spin è orientato in modo tale che un osservatore che guardasse in direzione della freccia vedrebbe il nucleo ruotare in senso orario. La rotazione del nucleo genera un campo magnetico, orientato parallelamente al vettore di spin. In un campo magnetico esterno (b), l'interazione dei due campi determina la precessione del nucleo. L'orientazione del vettore di spin può essere determinata sovrapponendo un campo elettromagnetico ad alta frequenza trasversalmente al campo magnetico esterno stazionario. Quando la frequenza del campo oscillante corrisponde a quella della precessione nucleare i nuclei assorbono molta energia. Questa tecnica, denominata spettroscopia a risonanza magnetica nucleare, può essere utilizzata tanto per misurare le temperature di spin come per modificare le direzioni dei vettori di spin.



L'equivalenza di temperatura di spin e temperatura di reticolo è stata dimostrata in un esperimento eseguito da Anatole Abragam e dall'autore. L'esperimento comincia con due cristalli identici a temperatura ambiente, diciamo 300 kelvin. Un cristallo è posto dentro un campo magnetico dell'intensità di 750 gauss, che tende a disporre gli spin nucleari parallelamente al campo magnetico esterno. Dopo diversi minuti la temperatura di spin raggiunge l'equilibrio con la temperatura di reticolo: la polarizzazione magnetica (ovvero la frazione di nuclei disposti con spin parallelo al campo) viene poi misurata con la tecnica della risonanza magnetica nucleare. Il secondo cristallo viene immerso in un bagno di elio liquido fino a che le temperature di spin e di reticolo non sono in equilibrio; la temperatura di equilibrio deve essere la stessa a cui si trova l'elio liquido, e cioè 4 kelvin. Se si toglie il primo cristallo dalla zona di influenza del magnete, il campo a cui è sottoposto si riduce di un fattore 75, e dello stesso fattore diminuisce la temperatura, che scende a 4 kelvin. Se si rimettono i cristalli nel campo, si trova che la loro polarizzazione è identica. Non c'è dunque differenza fra la temperatura di spin di un cristallo raffreddato togliendolo da un campo magnetico e quella di un cristallo raffreddato per contatto con un reticolo freddo.



La calorimetria di spin misura la temperatura di equilibrio raggiunta quando due sistemi di spin sono «mescolati». Ciascun sistema di spin è costituito da una grande quantità di nuclei identici: in un cristallo di fluoro di litio, per esempio, esistono due sistemi di spin, l'uno costituito da tutti i nuclei di litio (*in colore*) e l'altro da tutti i nuclei di fluoro (*in nero*). Poiché le differenze di quantità di energia tra un livello energetico e l'altro sono diverse per le due specie di nuclei, i due sistemi di spin non interagiscono finché viene mantenuto il campo magnetico. Quando il campo viene imposto per la prima volta (a), i due sistemi raggiungono l'equilibrio termico con il reticolo a una qualche temperatura positiva $+T$, il che significa che gli spin paralleli al campo sono più numerosi degli altri. Un impulso di energia a radiofrequenza di frequenza opportuna fa sì che tutti i nuclei di fluoro invertano la loro orientazione (b), mentre i nuclei di litio restano immutati. Pertanto il sistema del litio mantiene la sua temperatura $+T$, mentre il sistema del fluoro passa a temperatura $-T$. Allontanando il campo magnetico, i livelli energetici collassano (c) e i due sistemi possono interagire liberamente. Se il campo viene ristabilito (d), si trova che ciascun sistema ha polarizzazione zero e una temperatura di spin infinita, un valore intermedio fra $+T$ e $-T$.



I risultati degli esperimenti con i metodi della calorimetria di spin mostrano che le temperature di spin si comportano in maniera molto simile alle temperature ordinarie, quando i due sistemi sono mescolati. Se, prima del mescolamento, i sistemi del litio e del fluoro sono di polarizzazione opposta (a), come nell'esempio della pagina precedente, la polarizzazione finale è vicina a zero e la temperatura finale è vicina all'infinito. Mescolando un sistema fortemente polarizzato con un sistema a temperatura infinita (b, c) alla fine si ha, per ambedue i sistemi, una temperatura intermedia. Se i nuclei di litio e di fluoro hanno la stessa polarizzazione (d), non risulta nessuna modificazione, nel mescolamento. Discrepanze fra le previsioni teoriche (*linee tratteggiate*) e valori misurati (*strisce in grigio*) possono attribuirsi a differenze nella capacità termica dei due sistemi di spin o al rilassamento termico dei due sistemi verso la temperatura di reticolo.

Bibliografia

- R. V. Pound, Phys. Rev. **81**, 156 (1951)
- N. F. Ramsey & R. V. Pound, Phys. Rev. **81**, 278 (1951)
- E. M. Purcell & R. V. Pound, Phys. Rev. **81**, 279 (1951)
- W. G. Proctor, *Temperature absolute negative*, Le Scienze, n. 122, ottobre 1978
- N. F. Ramsey, Phys. Rev. **103**, 20 (1956)
- L. D. Landau & E. M. Lifšits, Fisica teorica 5 - Fisica statistica, Parte prima (Editori Riuniti)
- A. Puglisi, A. Sarracino e A. Vulpiani, Phys. Reports **709-710**, 1 (2017)
- L. Boltzmann, Modelli matematici, fisica e filosofia (Boringhieri)
- S. Carnot, La potenza del fuoco (Boringhieri)
- J. Perrin, Gli atomi (Editori Riuniti)
- S. Carrà, Struttura e stabilità (EST Mondadori)

Grazie per l'attenzione

