

对负开氏温度的一个考察

崔世治

(物理学系)

摘 要

探讨了含负值的开氏温度序列的某种“不自然”的根源。当传统的温度概念被用于负温度系统时，其内涵稍稍有了改变。这一考察对于热力学的扩展也许是不无意义的。

(一)

在热力学中，开氏温度定义为 $T = (\partial S / \partial U)^{-1}$ 。通常，熵 S 随内能 U 单调增加，故 T 是正的。但， S 对 U 有更复杂的依赖关系的可能性，原则上也不能排除。如果 U 增加时 S 下降，则开氏温度为负值。本世纪四、五十年代以前，这一可能性并未受到重视。随着对核自旋系统的研究^[1]，负温度有了实际意义，受到了认真对待。1956年，Ramsey对负温度的热力学作了系统的分析^[2]；从此，负温度概念的合理性得到公认。

初看起来，“负的”绝对温度是令人困惑的，因为，热力学第三定律告诉我们：用有限手续把物体冷却到绝对零度是不可能的，针对这一疑问，Ramsey指出：负温度状态并非从绝对零度进一步冷却的结果。假定有一系统A，其温度 $T_A < 0$ ；另有系统B， $T_B > 0$ 。二者热接触时，熵增加原理指出： $\Delta Q_A / T_A + \Delta Q_B / T_B = \Delta Q_A (1/T_A - 1/T_B) > 0$ ，故 $\Delta Q_A < 0$ ，即热流由A→B。类似地，若 T_A 、 T_B 均为负值，可证明热量将从 T 的代数值较大（绝对值较小）的一方流向代数值较小的一方。在这个意义上说，开氏温标的序列为： $+0\text{K} \cdots +300\text{K} \cdots \pm \infty\text{K} \cdots -300\text{K} \cdots -0\text{K}$ ，即负温度状态“比正无穷温度状态更热”，而不是“比零度更冷”。

尽管作了这样的论证，上述的温标序列看来总还是不尽“自然”。有人建议^[3]使用不同的温标，例如 $(-1/T)$ 或 $(\ln T)$ 。这些建议当然不无道理。不过，关于这个问题，我们觉得最好还是从根本上考察一下“温度”这个概念本身，看看当它的外延被扩展时，它的内涵是否发生了某种变化。

本文于1985年11月收到

(二)

众所周知,“温度表征冷热的程度”。让我们先看看何谓“冷热程度”,再看如何去“表征”它。

如果可以谈及“冷热程度”,应能**无歧义**地回答两个问题:何谓“同样冷热”(或“不同冷热”),以及何谓“较热”(或“较冷”)。

按照流行的热力学体系,根据热平衡的“可传递性”或“互通性”(热平衡定律或称热力学第零定律),人们规定:相互处于热平衡的物体“同样热”。然而,若两物体不处于热平衡,我们还应有一个标准去判定哪一个为“较热”。这个标准可以无歧义地由“自发”热流的方向提供,理由如下:

当两物体A与B被置于单纯的热接触(不相互作用),且(A+B)为孤立系时,按热力学第一定律,A、B间的能量交换采取热流的形式。人们把放热一方(的状态)认作“较热”,而把吸热一方认作“较冷”。由于在上述典型的“量热学操作”中,A与B吸(放)的热量等值而反号,不会出现两者同时吸热或同时放热的情况,故上述判别准则对任意一对物体都是有效的。但是,自发热流方向要成为判别冷热关系的一个合理准则,还必须要求这种关系是“可传递的”。即,若有三个物体A、B、C,且A与B间或B与C间一旦热接触时,热流方向分别将是 $A \rightarrow B$ 和 $B \rightarrow C$;则,当A与C被置于热接触时,热流方向应当是 $A \rightarrow C$ 而不能相反。从经验中我们容易确信这一点,这也反映在热力学第二定律,特别是它的克氏表述当中。

由此可见,在热力学各定律所反映的自然规律的基础上,热力学状态之间存在一个客观的、无歧义的冷热顺序。“温度”表征的正是这种冷热关系。定性地说,它是“热平衡性质”以及“热流的势”。

现在谈到问题的定量方面。把热力学状态的冷热顺序用数列加以标示,就是“温标”。温标在许多方面是任意的,但**通常总是以较大的数值给予较热的状态**。以经验温标而言,人们选取某测温质的某“测温参量”,例如定压下一定量气体的体积 V ,或一节导体的电阻 R ,以其数值从小到大去标示从冷到热。但是,既然参量的选取是任意的,原则上也不禁止我们选用气体的密度 ρ 或导体的电导 σ 。为什么人们通常只用 V 或 R 而不用 ρ 或 σ 呢?显然,原因在于人们直觉地认为,只有前者才“自然地”标示冷热次序,即合于“较大的温度数值对应较热的状态”这一习惯。(由此亦可见,实质上,在经验温标之先,人们已有了更基本的“较冷”、“较热”的观念。)

在第二定律建立之后,人们引入一套“绝对的”温标即开氏温标。在传统热力学的范围内它有两个等价的定义:其一藉助于可逆热机与热源交换的热量,另一个较为抽象的就是 $T = (\partial S / \partial U)_x^{-1}$ 。容易证明,按这个定义,在 T 取正值时, T 相等的物体相互热平衡,而 T 较大者对于热流有较高的“势”。这也意味着, T 较大的状态为“较热”,因而,通常把“温度较高”、“ T 值较大”和“较热”当作同义语使用。在正温情况下,这些术语是无需细加区别的。

综上所述,我们似乎可以说,在温度概念精确化的过程中,对它的理解存在三个内涵依次递增的层次:首先,温度的原始观念是

I. 温度表征物体的冷热程度

当我们用特定的方式规定了“冷热程度”后我们有:

II. 温度表征物体的热平衡性质和(单纯热接触中)自发热流的“势”

最后,当我们以特定的方式(开氏温标)标示温度时,我们说,

III. 温度数值相同的物体(或状态)相互热平衡;温度数值较大的物体(或状态)对于自发热流有较高的“势”。

(三)

在涉及负温度状态时,首先问,我们能否无歧义地规定“同样热”和无歧义地区分“较冷”与“较热”,如前所述,在正温态下这种无歧义的冷热次序是以热力学各基本定律所反映的热现象基本规律为基础的。Ramsey的考察^[2]表明,在负温度的热力学中,这些定律基本上保持有效,只要求两点修正:第二定律的开氏表述须修正为“不可能造出一个循环工作的机器,它的唯一效应是从一个正温热源取出热量而作出等量的功,或消耗相应的功而把热量注入一个负温热源”。而克氏表述则无需修正。另外,第三定律应推广为:“用任何理想的方法都不能通过有限步骤使一系统冷却到正温度的绝对零度,或使一系统加热到负温度的绝对零度”。显然,这些修正与推广并未使上节关于冷热关系的讨论失效。由此看来,Ramsey建议沿用热流方向来规定“较冷”和“较热”是合理和可行的。

关于问题的定量方面,开氏温标的第一种定义能否推广到负温度状态,是十分可疑的。因为这需要一个工作于正、负温度之间的可逆卡诺循环,而这样一个横跨 $T = \pm\infty$ 的可逆循环看来是不存在的。(下面我们将进一步讨论这个问题。)另一方面,只要熵函数存在,则第二种定义的推广是可能的。然而,这一延伸并不见得会自然而然地把开氏温标在正值范围所具有的一切物理含义也带了过去;对此,应从热力学基本定律出发重新加以考察,由熵增加原理容易证明:(一)有相同的 $T(<0)$ 的两系统相互热平衡。(这种情况的实验验证是比较复杂的问题,一般情况下很难找到两个有热接触且均能有负温度的系统。但也有一些实验证据支持上述的纯理论分析^[4]。)(二) T 不同的两负温物体间,“自发”热流从 T 较大(绝对值较小)一方流向 T 的代数值较小的一方。(三)当两系统的 T 一正一负时,热流从 T 较小的(即负值的)一方流出。由此可见, T 在表征热平衡性质这方面的特征依然保持,但其数值大小和“热流的势”的高低之间的关系,却出现了新的复杂情景。如果仍把 T 称作“温度”,那么它的表观数值同“热流的势”之间的联系不再是那么直接的了。(尽管还是有规律可寻的。在目前情况下,这体现在Ramsey的一个附加规定:“任何负温热于任何正温”。)一些在正温情况下含义相同的术语现在显得相互抵触了。这里我们清楚地看出含负值的温标序列的某种“不自然”的根源。它实质上也许包含着“温度”概念的内涵的某种变化,即,我们从上一节的观念(III)退回到(II)。

要保持(Ⅲ)的有效性也许并非不可能,因为我们还可以改变原来的定量标示方式。例如选用新的温标 $T' \equiv (-\frac{1}{T})$ 。此时由冷到热的状态所对应的 T' 序列将为: $-\infty \cdots \pm 0 \cdots +\infty$ 。而含负值的开氏温度序列的“不自然性”将被消除。不过,这样一来,我们所碰到的绝大多数热力学系统的温度将是一个负值;而更讨厌的是,整个热力学必须重新加以表述(例如克氏不等式现在应写成 $dS \geq -T' \text{ot } Q$)。起码从实用的观点看来,这种选择不见得比起沿用开氏温标并附加上温度数值同冷热顺序关系的一点点修正更为可取。

或者人们可以继续把开氏温度序列的不自然性质归因于我们不幸地选用了病态的温标,并在寻求一个更完美的温标方向继续施展我们的小聪明。不过,笔者觉得,问题的根源可能还深藏在单纯的温标选择问题的背后。

1975年Tykodi著文^[5]讨论了工作于反号温度之间的可逆循环和工作于一个有限温度与一个无限温度之间的可逆循环。他指出,这两类循环若能可逆地进行,将导致一些反常行为。他把这种反常归因于 $T = \pm \infty$ 态具有奇异性,认为传统的热力学描述不适用于横跨 $\pm \infty \text{K}$ 的一对状态,或一对状态中有一个成员是 $\pm \infty \text{K}$ 态本身的情形,进而,他推测这里存在一个“新的热力学原理”,它使上述两类循环的实现成为不可能。Tykodi的文章引发了一次热烈的讨论^[3,6-11]。在讨论中,Tremblay^[6]用统计力学方法证明,穿越 $\pm \infty \text{K}$ 态的绝热可逆路径是不存在的。由此次讨论看来,既然由正温态到负温态的过渡须经过一个奇异点,即 $T = \pm \infty \text{K}$ 态,可见,负开氏温标似乎不应看成正开氏温标的简单延续。这样,当扩展到包含负温系统时,传统的热力学要通过审查和推广就不足为奇了。这似乎体现了逻辑学中的某种“反变”规律,即“温度”这个概念在其外延扩大的同时,其内涵在减少。

(四)

本文从一个侧面探究了负温度问题,这种讨论究竟是纯粹的概念游戏呢,还是有一定实际意义呢?

比起上一世纪,热力学的应用范围已经大大扩展了。其中有些扩展确是出人意表的。一个适例是“黑洞热力学”。初看起来,“黑洞温度”比起“负温度”还要不可思议。因为一个“经典”黑洞应是“只进不出”,同环境之间不可能有任何的“热平衡”;如果它有任何“温度”的话,只应永远是绝对零度。但Bekenstein基于“黑洞面积恒不减小”与熵增原理的相似性而作的大胆猜测,以及随后Hawking等人的工作^[12,13],却成功地把“量子”黑洞纳入了热力学。与此同时,热力学第二定律被推广了,而“黑洞熵”的本质等问题正被从各个角度认真考察。是否可以说,尽管热力学的基本理论框架已被证明是富有生命力的,但在它的应用范围不断扩展的同时,其基本概念和定律不可避免地也不断经历着批判、净化、提炼和发展。在这方面,本文论及的在负温度系统热力学中温度概念的发展不是绝无仅有的例子。另一个熟知的例子是热力学推广到恒定引力场。对引力场中的一个观测者来说,热平衡条件表述为 $T\sqrt{-g_{00}} = \text{常数}$ ^[14]。这里,

T 作为温度的基本特征依然保持,但热平衡下系统各处的 T 不再相等。此外,还可以指出,黑洞的温度也有某种奇特之处。作为一个具有负热容的系统,黑洞与一个等温热库间的稳定热平衡是不可能的。

自二十年前Ott对相对论的先驱者们在热力学“相对论化”方面的工作提出异议以来,一时众说纷纭,至今莫衷一是。有关文献可能逾百篇^[15-18]。仅就“运动物体的温度”而言,就有三大派,分别主张动体“变冷”、“变热”和温度不变。有人评论道^[17]:“或者最后的选择只有在考虑了测量动体温度的方法后才能作出”。对此我们也许可以补充说:要设想出这样的测量操作,必先确切地知道“动体温度”意味着什么?或更基本地,动体的“冷热”意味着什么?由于这里存在着某些传统热力学中所没有的情况(例如,相对运动物体之间看来不存在热力学平衡^[19],动体间的热流分析也相当复杂。)非常可能,这里同样需要对温度等概念小心地加以审察之后,对它的内涵作出某种澄清或发展。由此看来,本文对于温度概念的反思,不是没有一定的启发作用的。

参 考 文 献

- [1] E.M. Purcell et al., *Phys. Rev.*, 81 (1951), 279.
- [2] N.F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 103 (1956), 20.
- [3] A. Danielian, *Am. J. Phys.*, 44 (1976), 995.
- [4] A. Abragam et al., *Phys. Rev.*, 109 (1957), 1441.
- [5] R.J. Tykodi, *Am. J. Phys.*, 43 (1975), 1271.
- [6] A-M. Tremblay, *Am. J. Phys.*, 44 (1976), 994.
- [7] R. H. White, *Am. J. Phys.*, 44 (1976), 996.
- [8] R.J. Tykodi, *Am. J. Phys.*, 44 (1976), 997.
- [9] J. Dunning-Davies, *J. Phys.*, A9 (1976), 605.
- [10] J. Dunning-Davies, *Am. J. Phys.*, 46 (1978), 583.
- [11] P. T. Landsberg, *J. Phys.*, A10 (1977), 1773.
- [12] J. D. Bekenstein, *Phys. Today*, 33 (1980), 24.
- [13] P. C. W. Davies, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A353 (1977), 499.
- [14] 朗道等, 统计物理学, 人民教育出版社, 1964, P.96.
- [15] R. Balescu, *Physica*, 40 (1968), 309.
- [16] ϕ . Grøn, *Nuovo Cimento*, 17B (1973), 141.
- [17] C. K. Yuen, *Am. J. Phys.*, 38 (1970), 246.
- [18] W. Israel, *Physica*, 106A (1981), 204.
- [19] P. T. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Oxford Uni. Press, 1978, P.378.

An Investigation on the Concept of Negative Kelvin Temperature

Cui Shizhi

Abstract

This paper deals with the root cause of some "eccentricity" of the sequence of Kelvin temperature involving negative-values. When the traditional concept of "temperature" is used for the systems capable of negative temperatures, its connotation is somewhat varied. This exploration may be meaningful for the extension of thermodynamics.

* * * * *

· 动 态 ·

高分子固溶态染料激光材料的研制

目前染料激光器采用染料溶液为工作物质。为了使激光器件实现小型化、适用温度范围广和使用方便,高分子研究所张雪馨、胡锦涛和李卓美等,选用透明性良好的聚甲基丙烯酸甲酯(RMMA)为主要基质,掺入用途最广的若丹明6G(Rh6G)染料,加入适量的增溶剂和具有极性的交联剂(剂I和剂II)制备高分子固溶态激光染料,获得较满意的结果。

含增溶剂和剂I的固态材料,Rh6G的浓度在 $4 \times 10^{-3}M$ 时的激光能量转换效率出现极大值,与Rh6G的乙醇溶液相同。掺Rh6G浓度为 $4 \times 10^{-3}M$,再加含剂II的固溶态材料的相对荧光量子效率达到同浓度乙醇溶液的91%,且固溶态荧光寿命为5.5ns,比聚合前的基质溶液的荧光寿命为3.4ns增长了。取得含增溶剂、剂I和剂II的材料,用 N_2 分子激光脉冲泵浦的激光能量转换效率已达27%,接近乙醇溶液的水平。这种改性后的PMMA,其玻璃态化温度为121℃,具有较满意的耐热性能,用重复率4次/秒的峰功率500kw的 N_2 激光连续泵浦4小时,输出功率没有明显下降,加工好的材料放置半年后重测量,激光能量转换效率也没有明显下降。以上结果说明材料的激光特性和热稳定性可望达到实用的目的。

(张雪馨)