Università di Pisa

MECCANICA STATISTICA DEI SISTEMI A TEMPERATURA ASSOLUTA NEGATIVA

Matteo Parriciatu

Tesi di laurea triennale in Fisica

Ottobre 2020

Indice

1 Introduzione **2**

2 Temperatura termodinamica e temperatura statistica **4**

3 Spettro limitato implica temperatura negativa **6**

4 Spin: sistema a due livelli **9**
4.1 Sistema a due livelli: approccio microcanonico 12
4.2 Inconsistenze termostatistiche 13

5 Verifiche sperimentali **15**
5.1 L'esperimento di Purcell & Pound (1951) 15
5.2 Altre verifiche e cenni di applicazioni 16
5.2.1 Gas bosonici ultrafreddi 16
5.2.2 Cosmologia 17

6 Il ruolo dei NAT nella termodinamica **18**

7 Conclusioni **19**

1 Introduzione

Nella vita di tutti i giorni siamo familiari con il concetto di temperatura negativa, questo per via del fatto che le comuni scale di temperatura fissano lo zero in alcuni punti convenzionali: ad esempio quello di solidificazione dell'acqua (gradi Celsius), o in altri punti arbitrari dipendenti dalle condizioni ambientali in cui vivevano gli inventori dell'epoca (gradi Fahrenheit et al.). Nella fisica moderna esiste un'unica scala su cui si costruiscono tutte le teorie della termodinamica: la temperatura assoluta di Kelvin. L'aggettivo assoluta indica che questa scala non ammette temperature negative, infatti copre un intervallo $[0, +\infty)$ e il motivo va cercato nel suo significato fisico: i gradi Kelvin sono intimamente connessi con le energie corpuscolari dei costituenti della materia, e siccome non esistono energie negative allora non possono esistere temperature negative. Come è noto, lo zero assoluto dei Kelvin si trova a una temperatura spaventosamente bassa per la nostra quotidianità (corrisponde a $-273.15°C$). Un corpo vicino a tale temperatura è costituito da atomi che si trovano allo stato di energia più basso possibile in cui l'agitazione molecolare è minima. Di conseguenza, per via delle leggi della meccanica quantistica, nessun corpo può raggiungere lo zero assoluto, perché significherebbe violare il principio di indeterminazione di Heisenberg.

Da quanto detto, portare un corpo a una temperatura assoluta negativa sembrerebbe un'assurdità per via della definizione stessa. In realtà il gioco sta tutto nell'interpretazione fisica del concetto di temperatura, vedremo infatti che il punto di vista energetico esposto sopra è solo una faccia della medaglia. Una volta compreso il significato statistico di temperatura, si arriva ad affermare che le temperature negative siano in realtà le più "calde" dell'universo, e non solo dal punto di vista teorico: il regime di temperatura assoluta negativa è stato raggiunto sperimentalmente[4] negli anni '50, e solo una classe molto speciale di sistemi possono accedervi. Per capire in che modo, è necessario sfruttare i concetti della meccanica statistica classica, la quale studia le leggi di distribuzione delle particelle nei materiali in funzione dei loro microstati dinamici.

2 Temperatura termodinamica e temperatura statistica

Quando si parla di sistemi a temperatura assoluta negativa (nella letteratura sono noti con l'acronimo NAT) è bene tenere a mente un'importante distinzione fra temperatura termodinamica T_T e temperatura statistica T_S:

- T_T: Dato un fluido termodinamico, è definita come quella funzione $T(P, V, ..)$ che assume lo stesso valore numerico per corpi all'equilibrio termico (corpi che messi a contatto non hanno un flusso di calore netto).

- T_S: È il moltiplicatore di Lagrange $\beta = 1/kT_S$ per il vincolo sull'energia media $\sum_i p_i E_i = \langle U \rangle$ negli ensemble canonico e gran-canonico, durante il calcolo di massimizzazione dell'entropia.

Da questa definizione segue il punto fondamentale che T_S è sempre associabile alle probabilità di occupazione dei livelli energetici. Ad esempio nella distribuzione di Boltzmann il numero di occupazione di un certo livello ε_i è proporzionale a $\exp(-\varepsilon_i/kT_S)$, per cui esiste una precisa corrispondenza tra temperatura del sistema, popolazione ed energia del livello.
Se il sistema è all'equilibrio termodinamico con un bagno termico di temperatura T allora naturalmente $T_T \equiv T_S = T$.
La questione è importante perché i sistemi NAT si presentano in stati instabili[1] fuori dall'equilibrio termodinamico, e in tal caso $T_S \neq T_T$, per cui ciò che viene definita negativa non è la temperatura termodinamica, ma quella statistica, che è associata unicamente alle distribuzioni delle popolazioni nei livelli energetici del sistema. Prendiamo infatti due livelli ε_1, ε_2, e indichiamo con $N_{1,2}$ le loro popolazioni, che nella statistica di Boltzmann sono date da

$$N_1 = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_1} \qquad N_2 = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_2}$$

Se assumiamo che $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ e definiamo $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ il rapporto è

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\beta\Delta\varepsilon} > 1$$

ne deduciamo che nella statistica dei sistemi PAT i livelli a energia più bassa sono quelli più popolati. D'altra parte notiamo che se facciamo lo scambio $N_1 \iff N_2$ e cioè se rendiamo più popolato il livello a energia maggiore abbiamo, dalla formula invertita

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\beta\Delta\varepsilon}$$

affinché sia $N_2 > N_1$ deve essere $\beta < 0$ e quindi il sistema deve avere $T_S < 0$. È chiaro che partendo da questa situazione di popolazioni invertite, in poco tempo il sistema

cercherà di ritornare in equilibrio con il bagno termico, motivo per cui si dice che i NAT si presentano in stati *instabili* con i conseguenti tempi di rilassamento termodinamico. Tuttavia in questo transiente vale la distribuzione di Boltzmann con il segno invertito $\exp(\beta\varepsilon_i)$, quindi è per evitare divergenze nella normalizzazione che si introduce il vincolo di spettro limitato superiormente in energia. D'altro canto per i sistemi PAT era richiesto un limite inferiore all'energia, che è generalmente rispettato in tutti i sistemi classici. Il vincolo superiore lo troviamo invece solo nella meccanica quantistica, motivo per cui i NAT non sono mai stati indagati prima degli anni '50.
Nella prossima sezione vedremo che nonostante la temperatura negativa sia un concetto statistico, ha un riscontro anche nella termodinamica classica per quanto riguarda l'andamento dell'entropia di un sistema che abbia spettro limitato. In questo senso si dimostra che l'implicazione è doppia, e cioè: un sistema ha temperatura negativa se e solo se il suo spettro è limitato.

3 Spettro limitato implica temperatura negativa

Facciamo un passo indietro verso la definizione termodinamica di temperatura. Nella sezione precedente è stato fatto notare che per avere una distribuzione normalizzabile, i sistemi NAT devono avere uno spettro limitato. È anche possibile dimostrare che uno spettro limitato può essere associato a un regime di temperatura negativa. Dalla forma differenziale del primo principio

$$dU = TdS - PdV + ... \tag{1}$$

troviamo

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,Z} \tag{2}$$

Nella termodinamica classica è intuitivamente assunto che l'entropia sia una funzione monotòna crescente con l'energia, detto in maniera naïf: maggiore energia implica maggiore "disordine". Ragionando in termini quantistici possiamo però accorgerci ad esempio che se un sistema a due livelli ha un macrostato a energia massima e uno a energia minima, questi corrispondono a situazioni in cui le popolazioni sono distribuite tutte su uno stesso livello, e cioè situazioni di minima molteplicità, quindi di minima entropia. Ora, se tra due minimi c'è un massimo, è chiaro che in un certo regime l'entropia dovrà decrescere con l'energia.
Immaginiamo di trovarci all'energia minima U_{min} in cui tutte le particelle sono distribuite nel fondamentale, e quindi $S \to 0$. Per il terzo principio della termodinamica allora anche $T \to 0^+$. Se forniamo energia, stiamo aumentando T e stiamo eccitando i livelli superiori se $kT > \Delta\varepsilon$. Ci troviamo nel regime classico in cui l'entropia aumenta con l'energia. Continuando a fornire energia arriviamo a un punto in cui $T \to \infty$ in cui l'agitazione termica rende i livelli equipopolati, e quindi si ha massima entropia. La (2) conferma questo risultato: dove l'entropia ha un massimo allora

$$\frac{\partial S}{\partial U} = 0 \quad \Longrightarrow \quad T \to \infty$$

A questo punto se immaginiamo che sia possibile continuare a fornire energia al sistema[1], troviamo che sorprendentemente l'entropia del sistema inizia a diminuire. Questo si spiega facilmente se pensiamo che continuando a dare energia stiamo saturando il livello energetico superiore e quindi si sta raggiungendo un'inversione di popolazione rispetto a dove siamo partiti ($T \sim 0^+$): il sistema sta ritornando all'ordine iniziale, stavolta con popolazioni invertite. Dalla (2) si vede che $\partial S/\partial U < 0$ implica $T < 0$: un sistema con spettro limitato può esplorare regimi di temperatura negativa. D'altra parte se il sistema non fosse stato limitato superiormente, aumentando l'energia avremmo continuato ad aumentare l'entropia.

[1]Come si vedrà nella prossima sezione non è possibile continuare a fornire energia al sistema una volta che $T \to +\infty$ poiché la capacità termica del sistema generalmente si annulla. Si può accedere al regime di temperature negative solamente tramite un processo irreversibile.

È interessante notare che nel ragionamento precedente abbiamo avuto accesso al regime di temperatura negativa passando attraverso $T = +\infty$ e non, come ci si aspetterebbe, attraverso $T = 0$. Questo può farci intuire che le temperature negative siano "più calde" di qualsiasi temperatura positiva: un corpo a $T < 0$ può cedere calore a tutti i corpi con $T > 0$ indipendentemente dai valori algebrici. Ciò si può vedere considerando che un sistema a $T < 0$ è caratterizzato dal fatto che i livelli energetici superiori sono più occupati di quelli inferiori, quindi è facile immaginare che questa energia possa essere passata ad ogni sistema a $T > 0$, per il quale è vero il fatto contrario.
Per dimostrare ciò in ambito termodinamico, consideriamo un sistema isolato di due corpi, a temperatura T_2 e T_1. Supponiamo che il corpo a T_1 ceda il calore Q al corpo a T_2. Avendo ceduto calore, l'entropia del primo corpo è diminuita di $S_1 = -Q/T_1$ con $Q > 0$, e quella del secondo corpo è aumentata di $S_2 = Q/T_2$. L'entropia totale del sistema isolato può solo aumentare, quindi

$$Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

In regime classico $(T_1, T_2 > 0)$ questa relazione è soddisfatta per $T_2 < T_1$ se il calore è trasferito da 1 a 2, e per $T_2 > T_1$ se viceversa. Se invece $T_1 < 0$ questa relazione è soddisfatta solo se il calore viaggia da 1 a 2, perché se al contrario fosse il corpo PAT a cedere calore allora la sua entropia diminuirebbe di $-Q/T_2$ con $Q > 0$ e anche quella del corpo NAT "diminuirebbe" di $-Q/|T_1|$ e la relazione $\Delta S > 0$ sarebbe soddisfatta solo se $Q < 0$, cioè solo se il corpo PAT cedesse il calore $-|Q|$, cioè in sostanza il corpo a T_2 può solo assorbire. In questo senso i corpi NAT sono più caldi di tutti.

Dal momento che un sistema in grado di cedere calore a qualsiasi altra temperatura positiva non si vede tutti i giorni, è naturale chiedersi quali siano i requisiti di esistenza dei NAT. Questi sono stati elencati[4] nella maniera seguente in ordine di importanza crescente:

(a) Ogni elemento costituente del sistema deve essere in equilibrio termodinamico con tutti gli altri.

(b) L'energia degli stati accessibili deve essere limitata superiormente.

(c) il sistema deve essere termicamente isolato dall'ambiente esterno.

La (a) è necessaria affinché il sistema possa essere descritto da una temperatura in primo luogo, quindi è la richiesta più banale. La (b) è la prima richiesta che non viene soddisfatta spesso in natura; ad esempio anche la maggioranza degli spettri discreti in meccanica quantistica sono limitati solo inferiormente. La (c) è la condizione più delicata, che di fatto rende molto rara l'esistenza dei NAT. Tuttavia può essere aggirata facendo in modo che i tempi di scambio termodinamico tra sistema e ambiente siano molto più lunghi di quelli necessari al raggiungimento dell'equilibrio interno. In questo modo se in una situazione iniziale di equilibrio sistema-ambiente possiamo definire un'unica temperatura T, una volta rotto l'equilibrio si possono distinguere due temperature: una, quella del sistema T_S, definibile poiché i suoi costituenti sono entrati rapidamente in equilibrio termodinamico; e l'altra, quella dell'ambiente, ancora pari a T.

Tra i pochi sistemi quantistici in grado di esibire uno spettro limitato superiormente troviamo quello degli spin. Illustreremo questo sistema dal punto di vista teorico nella prossima sezione con un esempio di sistema a due livelli.

4 Spin: sistema a due livelli

Consideriamo un insieme di N particelle di spin 1/2 non interagenti fra loro e distinguibili, cioè ad esempio localizzati in un reticolo[2]. In assenza di campo magnetico gli stati di spin $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ sono degeneri, la molteplicità è $\mathcal{M} = 2^N$. Per definizione statistica l'entropia è

$$S = k \log \mathcal{M} = kN \log 2$$

Se accendiamo un campo magnetico uniforme, e il momento magnetico di spin è μ, abbiamo rotto la degenerazione: gli spin allineati col campo magnetico hanno minore energia e quindi sono più probabili nell'ambito della statistica classica.
Nella pratica un sistema di spin può essere studiato proprio analizzando gli spin nucleari localizzati su un reticolo[3]. Una volta stabilito l'equilibrio termodinamico[4] tra sistema e reticolo (che fa da bagno termico a temperatura T), possiamo definire una funzione di partizione di singola particella

$$Z_1 = e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta} = 2\cosh(\mu B\beta)$$

Emerge quindi il significato statistico di temperatura, dato che le probabilità di occupazione dei livelli sono

$$p_0 = \frac{e^{\mu B\beta}}{e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta}} = \frac{1}{1 + e^{-2\beta\mu B}} \qquad p_1 = \frac{e^{-\mu B\beta}}{e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta}} = \frac{1}{1 + e^{2\beta\mu B}}$$

dalle quali si evince $p_1 < p_0$.
Per particelle distinguibili avremo $Z = (Z_1)^N$. A questo punto possiamo calcolare l'energia libera di Helmholtz da $F = -kT \log Z$ e l'energia media da $U = -\partial_\beta(\log Z)$, ottenendo

$$F = -NkT \log[2\cosh(\mu B\beta)]$$
$$U = -N\mu B \tanh(\beta\mu B)$$

Se ora ci limitiamo alla regione $\beta > 0$ abbiamo che per $\beta \to 0^+$ $(T \to +\infty)$ si ha $U = 0$: nel regime $kT \gg \mu B$ il campo magnetico è ininfluente e siamo tornati alla situazione

[2]Si noti che non si sta parlando di fermioni identici: il nostro problema è diverso dal paramagnetismo di Pauli nel quale i fermioni seguono la statistica di Fermi-Dirac e le loro funzioni d'onda interferiscono per rispettare il principio di Pauli. Le nostre particelle sono *distinguibili* perché sono localizzate, quindi non entra in gioco la statistica quantistica.

[3]In realtà per raggiungere l'equilibrio termodinamico è necessario che gli spin interagiscano affinché valga l'ipotesi ergodica. Se si includessero queste interazioni la statistica non sarebbe boltzmaniana. Questo viene trascurato analogamente al caso gas ideale di particelle in cui queste interagiscono tramite collisioni.

[4]A rigore non si potrebbe utilizzare l'ensemble canonico per descrivere questo sistema dato che a un certo punto l'equilibrio dovrà rompersi se ammettiamo che possa essere $\beta < 0$. Sarebbe più corretto l'approccio microcanonico in modo da non considerare l'ambiente al di fuori del sistema di spin. Noi assumiamo che i tempi di rilassamento termico fra sistema e bagno termico reticolare siano molto più lunghi di quelli necessari al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico tra gli spin: vedremo che questo è stato confermato negli esperimenti.

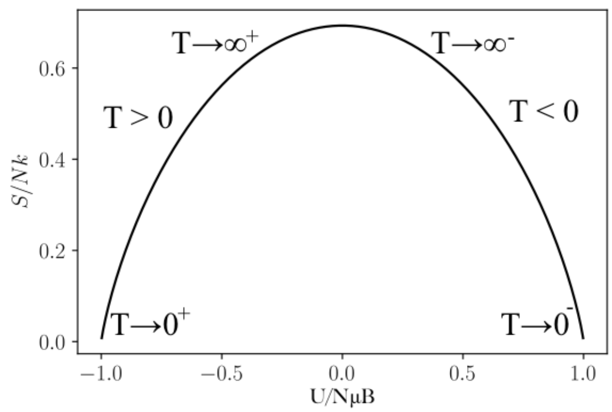

Figura 1: Grafico dell'entropia in funzione di $\xi = U/N\mu B$. Si nota che la funzione è monotona decrescente per $\xi > 0$.

equiprobabile: l'energia media è nulla perché le popolazioni sono distribuite equamente: $S = kN \log 2$.
Per $\beta \to +\infty$ ($T \to 0^+$) si ha $U \to -N\mu B$: a basse temperature tutti gli spin sono allineati verso il campo magnetico: tutta la popolazione è nello stato fondamentale. Se definiamo $\xi \equiv \dfrac{U}{N\mu B}$ notiamo che essendoci limitati a $\beta > 0$ abbiamo esplorato un range $\xi \in [-1, 0]$, mentre la forma funzionale $\xi = -\tanh(\beta\mu B)$ ammette un'estensione positiva nella regione $\beta < 0$. Se assumiamo di passare a $\beta < 0$ entriamo nel regime NAT in cui $\xi \to 1$ cioè tutti gli spin sono allineati contro il campo magnetico: si è avuta un'*inversione di popolazione*. Dunque ammettere $\beta < 0$ equivale a lasciar variare $\xi \in [-1, 1]$. Calcolando l'entropia da

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,Z}$$

ed esprimendo S in funzione di ξ, giungiamo a

$$S = Nk\left[\log\left(\frac{2}{\sqrt{1-\xi^2}}\right) + \xi\log\left(\frac{1-\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}\right)\right] \tag{3}$$

il grafico è riportato in figura 1. Si nota che il comportamento analitico coincide con il ragionamento fatto nella sezione precedente: nel regime in cui si va verso l'inversione di popolazione l'entropia diminuisce con l'energia, e questo per la (2) corrisponde a una temperatura statistica negativa.
La questione centrale del discorso pare ora essere: supponendo che il sistema fisico abbia i requisiti di spettro richiesti, come si accede al regime $\beta < 0$? La risposta sta ancora una volta nell'interpretazione statistica della temperatura: bisogna operare sulla distribuzione delle popolazioni. Nel nostro esempio Boltzmaniano bisogna cioè fare in modo che per un certo transiente le popolazioni a energia maggiore siano le più

probabili. La forma analitica di S potrebbe trarre in inganno perché farebbe assumere che si possa accedere a $\beta < 0$ tramite un processo reversibile, ad esempio continuando a "scaldare" il sistema. Ciò non è possibile per via del comportamento della capacità termica. Questa si calcola come:

$$C_B = \frac{dU}{dT} = -k\beta^2 \frac{dU}{d\beta} = Nk(\beta\mu B)^2 \mathrm{sech}^2(\beta\mu B)$$

Si vede che si ha $C_B \to 0$ per $T \to 0^+$ e $T \to +\infty$: il corpo non assorbe più energia oltre un certo limite di temperatura.
Dunque è possibile popolare lo stato a energia maggiore solo tramite un processo irreversibile[1], dato che non c'è alcun modo di farlo tradizionalmente. Un tale processo può essere ad esempio quello di invertire bruscamente il campo magnetico $\vec{B}$. L'inversione deve essere brusca affinché gli spin rimangono ai loro posti. Una volta fatto ciò, siccome gli spin hanno la stessa orientazione di prima, abbiamo che il livello più popolato è ora quello in cui gli spin sono opposti al campo: si è ottenuta una *inversione di popolazione*. Le nuove probabilità di singola particella si ottengono dalle vecchie con lo scambio $B \to -B$ che dal punto di vista statistico[5] equivale a $\beta \to -\beta$

$$p_0 = \frac{1}{1 + e^{2\beta\mu B}} \qquad p_1 = \frac{1}{1 + e^{-2\beta\mu B}}$$

e quindi $p_0 < p_1$ dove stiamo indicando con il pedice 1 il livello energetico più alto (spin opposti al campo magnetico).
Leggendo il grafico in figura 1 da sinistra verso destra il percorso della temperatura dal punto di vista teorico pare essere $T : 0^+ \to +\infty \to -\infty \to 0^-$. Da ciò possiamo notare che in nessun modo sono connessi gli stati a $T = 0^+$ con gli stati a $T = 0^-$ con una trasformazione che attraversi lo zero assoluto. Tranne per l'ultima frase, il discorso è molto diverso nella pratica: dal punto di vista sperimentale l'inversione di popolazione si ottiene se il sistema si trova già in uno stato a entropia bassa a basse temperature, e la trasformazione irreversibile di inversione del campo magnetico connette i due stati tramite una isoentropica (un processo adiabatico senza scambi di calore, come vedremo nell'esperimento di Purcell & Pound). Quindi sperimentalmente il percorso della temperatura è $T : 0^+ \to 0^-$, senza passare per lo zero assoluto.
Alcuni autori[2] hanno sollevato dei dubbi riguardanti il contesto teorico di questi risultati. Maggiore enfasi è stata posta su due aspetti:

- Il calcolo nell'ensemble canonico, nonostante porti a risultati ragionevoli, è concettualmente scorretto dato che i sistemi NAT devono essere isolati (requisito (c)).

[5] Si noti che questo passaggio logico non ha giustificazione teorica se non si considerano le equazioni (2) e (3). L'inversione del parametro B può cambiare le probabilità p_0 e p_1 dal punto di vista funzionale, ma se non viene usata la connessione termodinamica tramite la (2) e la (3) non possiamo dire a priori che tale inversione corrisponda al $T_T < 0$. Siccome supponiamo che gli spin si trovino in equilibrio termodinamico, allora $T_T = T_S$ e quindi $\beta \to -\beta$ anche nelle distribuzioni di probabilità.

Dunque per il procedimento teorico corretto si deve utilizzare il microcanonico, dove l'energia è fissata e il sistema è isolato dall'ambiente[6].

- È sbagliato ritenere che la termostatistica possa ammettere temperature negative basandosi sulla relazione (2) se si utilizza un'errata definizione dell'entropia che non soddisfa le relazioni termodinamiche fondamentali.

Affronteremo questi due aspetti nelle prossime sottosezioni.

4.1 Sistema a due livelli: approccio microcanonico

In linea di principio ci eravamo concessi di descrivere il sistema a due livelli con l'approccio canonico nell'ipotesi (ottenibile sperimentalmente) che i tempi di rilassamento termodinamici tra sistema e ambiente fossero molto più lunghi di quelli interni: si assumeva che il sistema fosse in equilibrio a temperatura T con il bagno termico, e che l'inversione del campo magnetico generasse un transiente in cui fosse definibile una nuova temperatura di spin T_S. La chiave è che in tale transiente il sistema si può ritenere isolato dall'ambiente.
Dimostriamo in questa sede che anche lasciando cadere tale ipotesi molto forte, l'entropia ha di nuovo l'andamento in figura 1, da cui si può definire una temperatura negativa.
Nel microcanonico si fissa l'energia massima $E_M \equiv N\epsilon$ dove $\epsilon = \mu B$. Dette N_0, N_1 le popolazioni del fondamentale e dell'eccitato, si ha $N_0 + N_1 = N$ e possiamo cercare il numero di microstati in un intervallo $-E_M \leq E \leq E_M$. Siccome i nostri spin sono distinguibili essendo localizzati in un reticolo, tale molteplicità è data dalla teoria degli ensemble di Gibbs[3] ed è pari a

$$\omega(E) = \frac{N!}{N_0!N_1!} \qquad , \qquad E = (N_1 - N_0)\varepsilon$$

L'entropia si calcola subito come

$$S = k \log \omega(E) = k[\log N! - \log N_0! - \log N_1!]$$

con l'approssimazione di Stirling $\log_{(e)} N! \approx N \log_{(e)} N - N$ si trova

$$S \approx kN \left[\frac{N_1}{N} \log \frac{N}{N_1} + \frac{N_0}{N} \log \frac{N}{N_0} \right]$$

sostituendo i valori per l'energia si trova, con $E/E_M \equiv \xi$

$$S(\xi) = kN \left[\frac{1+\xi}{2} \log \frac{2}{1+\xi} + \frac{1-\xi}{2} \log \frac{2}{1-\xi} \right]$$

[6]Volendo, uno dal microcanonico può sempre ricondursi al canonico concentrandosi solo su una particella di energia ε integrando sulle altre variabili.

che ha esattamente lo stesso andamento del grafico in figura 1. Se prendiamo una singola particella di energia ε, tutte le altre potranno variare in un range $0 < E < E_{max} - \varepsilon$, e ci si può ricondurre a una situazione in cui il resto del sistema funziona da bagno termico a temperatura T_S in equilibrio termodinamico con la singola particella, proprio come nell'ensemble canonico. Siccome questo ragionamento può essere ripetuto per tutte le N particelle per $N \to \infty$, possiamo dire che anche ora, tramite la (2), è possibile identificare nella regione in cui $\partial S/\partial \xi < 0$ una temperatura negativa.

4.2 Inconsistenze termostatistiche

Solitamente ci sono due modi per contare il numero di microstati a una certa energia nello spazio delle fasi: il primo è di contare tutti quelli compresi in un iperspazio di energia minore di E fissata

$$\Omega(E) \equiv \frac{1}{h^D} \int_{H<E} \prod_{i}^{N} d^D\vec{q} d^D\vec{p} \tag{4}$$

Il secondo assume di conoscere la densità in energia del numero di microstati chiedendosi quanti ce ne siano tra $E - \epsilon$ e E con $\epsilon \to 0$. Ciò può essere fatto nel modo seguente

$$\omega(E) = \Omega(E) - \Omega(E - \epsilon) \sim \frac{\partial \Omega}{\partial E}\epsilon$$

dove la densità è

$$\overline{\omega}(E) \equiv \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

A questo punto esistono due definizioni dell'entropia, quella di Boltzmann e quella di Gibbs:

$$S_B = k \log[\epsilon \overline{\omega}(E)]$$
$$S_G = k \log[\Omega(E)]$$

e a partire da queste uno può usare la (2) per calcolare le temperature T_B e T_G

$$T_B = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)^{-1} = \frac{1}{k}\frac{\Omega'}{\Omega''}$$

$$T_G = \left(\frac{\partial S_G}{\partial E}\right)^{-1} = \frac{1}{k}\frac{\Omega}{\Omega'}$$

Nella maggior parte dei casi per i sistemi PAT in cui[7] $N \to \infty$ si ha $T_G = T_B$, mentre la loro diversità emerge quando si esplorano i sistemi NAT. Il punto chiave sta nella definizione (4) di $\Omega(E)$: si vede come questa è monotona crescente con E, quindi

[7]Questo è dovuto al fatto che sia Ω che Ω' crescono così rapidamente con l'energia che il numero di microstati nella ipersuperficie tende a concentrarsi sul guscio al crescere di E, cioè fa sempre meno differenza considerare l'intero volume o un guscio tra E e $E - \Delta E$.

$\Omega' > 0$. Questo fatto assicura $T_G > 0$ per ogni energia. D'altra parte nulla vieta che possa essere $\Omega'' < 0$, e dunque per qualche range di energia $T_B < 0$. Quindi in base a come viene definita l'entropia, si ottengono due mondi fisici diversi: uno in cui sono possibili sistemi in cui l'entropia diminuisce con l'energia, e l'altro in cui esistono solo temperature positive.
Alcuni autori[2] hanno fatto notare come l'unica definizione di entropia consistente con la termodinamica sia quella di Gibbs, e che ogni pretesa di estendere il concetto di temperatura statistica di spin al mondo termodinamico con $T_B < 0$ sia inconsistente.

Consideriamo infatti la (1) riscritta specificando il termine di lavoro

$$TdS = dU + d\mathcal{L} = dU + \sum_i a_i dA_i \tag{5}$$

La (5) è di fatto soddisfatta solo da S_G per la maggior parte dei sistemi statistici, nel senso che è un'identità riguardante le definizioni termodinamica e statistica delle variabili macroscopiche contenute in $d\mathcal{L}$. Ciò potrebbe significare che i NAT sono termodinamicamente consistenti solo per i sistemi quantistici in cui il modo di contare gli stati permette di usare una forma dell'entropia che soddisfa la (5).
L'entropia di Gibbs è l'unica che soddisfa le relazioni termodinamiche fondamentali anche nei casi in cui $\Omega'(E)$ non è monotona, quindi è chiaro che nel contesto di Gibbs non vi è nessuna possibilità per le temperature negative. Tuttavia è stato dimostrato[3] che anche senza usare l'entropia di Boltzmann nella forma $k \ln[\varepsilon\varpi(E)]$ (inconsistente in alcuni casi), ed usando invece il conteggio combinatorio come abbiamo fatto noi per il sistema di spin, è possibile ottenere un'entropia che anzitutto soddisfa la (5) scritta come

$$TdS = dU + \langle \vec{\mathcal{M}} \rangle \cdot d\vec{h}$$

dove $d\vec{h}$ è la variazione di campo magnetizzante e $\langle \vec{M} \rangle$ è la definizione termodinamica di magnetizzazione. Abbiamo visto nella sezione precedente come l'andamento dell'entropia calcolata in questo modo presentasse un andamento tale che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) < 0$$

5 Verifiche sperimentali

5.1 L'esperimento di Purcell & Pound (1951)

Realizzare le condizioni di esistenza per un sistema NAT è un compito non banale. I primi a riuscirci furono Purcell & Pound quando studiarono il sistema di spin nucleari nel reticolo del fluoruro di litio[8] (LiF). Se $\vec{M}$ è la magnetizzazione del materiale e $\vec{h}$ il campo magnetizzante, l'Hamiltoniana è schematizzabile come

$$H = -\vec{h} \cdot \vec{M} + W_{ss} + W_{sr} \tag{6}$$

dove W_{ss} e W_{sr} rappresentano le interazioni spin-spin e spin-reticolo. L'obiettivo di Purcell & Pound era di isolare il sistema di spin da quello del reticolo, cioè di ottenere una Hamiltoniana in cui $|W_{sr}| \ll H_0$ dove H_0 è l'energia del sistema di spin. Se indichiamo con T la temperatura di equilibrio fra spin e cristallo, abbiamo che per $T \to 0^+$ le interazioni spin-reticolo avvengono a ritmi molto lenti (i tempi di rilassamento, indicati con t_1, vanno da alcuni minuti a qualche ora[5]) per cui una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico spin-reticolo, queste possono essere trascurate nella (6).
A questo punto il primo requisito da soddisfare è quello (a), cioè far sì che gli spin nucleari raggiungano l'equilibrio termodinamico tra di essi. Questo è possibile solo grazie all'interazione spin-spin: i nuclei compiono delle precessioni di Larmor attorno al campo magnetico generato dagli altri nuclei. Il periodo di tale precessione è dell'ordine di 10^{-5} s, e lo indichiamo con t_2. In generale t_2 è definito come il tempo necessario affinché avvenga il processo di scambio energetico tra un nucleo e l'altro. È stato rilevato che solitamente nel giro di pochi decimi di secondo entrano in equilibrio centinaia di migliaia di spin, per cui solo dopo questo frangente è possibile definire una temperatura di spin T_S. Ora, nonostante l'interazione s-s sia cruciale per la definizione della temperatura, si può semplificare enormemente il problema se si sceglie un campo magnetico abbastanza grande in modo che $|hM| \gg W_{ss}$. Così facendo abbiamo ottenuto l'Hamiltoniana di spin liberi

$$H = -\vec{h} \cdot \vec{M}$$

riconducendoci al sistema a livelli discreti limitato superiormente[9]: abbiamo soddisfatto anche il requisito (b).
Ora per il requisito (c) bisogna assicurarsi che il sistema di spin sia termicamente isolato dall'ambiente. L'isolamento dal reticolo è garantito dal fatto che $t_1 \gg t_2$, cioè la comunicazione tra spin e reticolo è sospesa per tempi molto maggiori di quelli necessari per definire una temperatura T_S. Una volta chi ci si è assicurati di aver isolato termicamente gli spin da ogni altro sistema avente spettro non limitato[10], si procede

[8] Materiale noto per i suoi tempi di rilassamento lunghi.

[9] Questa approssimazione è analoga al caso del gas perfetto: si trascurano le interazioni collisionali tra le particelle nell'Hamiltoniana, ma queste sono implicitamente incluse nella descrizione statistica per la questione dell'equilibrio termodinamico e l'ipotesi ergodica.

[10] Ad esempio un altro sistema da cui bisognerebbe isolarsi è quello della radiazione di corpo nero, poiché questi è dotato di uno spettro non limitato superiormente.

con l'inversione brusca del campo magnetico: il sistema di spin diventa un NAT, cioè $T_S \neq T_{reticolo}$ con $T_S < 0$ e questo è valido per un tempo $t = t_1$ cioè alcuni minuti.
Procedura sperimentale

1. Portare in equilibrio sistema di spin e reticolo a T basse in un campo $\vec{h}$ intenso.

2. Rimuovere campo intenso: demagnetizzazione adiabatica, sistema si raffredda ancora di più per permettere che $t_1 \gg t_2$.

3. Applicare campo oscillante $\vec{h}_\omega$ di periodo $10^{-2}s$: la magnetizzazione segue il campo.

4. Invertire bruscamente campo oscillante (in un tempo $\ll 10^{-5}s$, in tal modo la precessione di Larmor è troppo lenta e non riesce a seguire)

5. Magnetizzazione oscillante invertita testimonia che il sistema di spin ha una temperatura propria T_S diversa da quella del reticolo, per un tempo di isolamento pari a t_2 (fino a vari minuti).

Il campo oscillante nello step 3 è introdotto come metodo termometrico. Se la sua frequenza è risonante con quella del gap energetico allora:

- Se il sistema di spin prevalentemente assorbe radiazione $\rightarrow T > 0$

- Se il sistema di spin prevalentemente emette radiazione $\rightarrow T < 0$

è in questo modo che si è in grado di dire se si è ottenuto un NAT oppure no.

5.2 Altre verifiche e cenni di applicazioni

5.2.1 Gas bosonici ultrafreddi

Poiché i sistemi con più di un grado di libertà (come le particelle con gradi di libertà di moto) presentano nella maggior parte dei casi spettri non limitati superiormente, si pensava che la nozione dei NAT fosse destinata ad essere applicata unicamente ai sistemi di spin, in cui i nuclei possono solo cambiare il proprio stato di spin. Tuttavia di recente[6] un gas di bosoni ultrafreddo è stato fatto condensare nello stato più eccitato di singola particella, invece che nel fondamentale. Ciò si ottiene seguendo lo stesso filo concettuale degli spin nucleari: viene studiato il gas di bosoni (atomi di ^{39}K) in un particolare reticolo e si invertono i parametri di interazione. Infatti la Hamiltoniana di tale sistema è caratterizzabile con parametri di interazione tra atomi $U, V, ..$ che moltiplicano gli operatori di creazione e distruzione bosonici $[a_i, a_k^\dagger] = \delta_{ik}$, ciò implica che la hamiltoniana non è limitata superiormente, avendo lo stesso spettro degli operatori numero. Dunque per la normalizzazione statistica sono ammesse solo $T > 0$. Una volta portato il gas sotto la temperatura critica di condensazione $T_C > 0$ si ha cura di invertire tutti i parametri di interazione $U \rightarrow -U$,$V \rightarrow -V$ ecc. senza alterare le condizioni di condensazione: in questo modo $H \rightarrow -H$ e il sistema condensa verso lo stato più eccitato (ora $-H$ non è limitata inferiormente, per cui può essere ammessa una statistica solo per $T < 0$): l'inversione di popolazione testimonia che è stato ottenuto un NAT per particelle con gradi di libertà di moto. Questo fatto molto importante ha spalancato le porte per alcune teorie cosmologiche.

5.2.2 Cosmologia

Un sistema NAT i cui costituenti sono all'equilibrio termodinamico è caratterizzato dalle stesse regole della meccanica statistica classica, tra le tante vi è quella dell'estensività dell'entropia con il volume. Questo ha sempre senso dal punto di vista dello spazio delle fasi: se aumenta il volume a energia fissata, aumenta il numero di configurazioni possibili e per l'equazione di Boltzmann aumenta l'entropia. Quindi deve essere $(\partial S/\partial V)_E > 0$ anche per i NAT. Dalle relazioni termodinamiche (applicabili all'equilibrio)

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + PdV}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV$$

uno trova

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \equiv \frac{P}{T} > 0$$

Siccome $T = -|T|$ allora deve essere $P < 0$, cioè i NAT hanno pressione negativa. Questo fatto è di interesse per quanto riguarda la teoria dell'inflazione, perché in cosmologia una pressione negativa si traduce in una forza repulsiva che genera l'espansione accelerata dell'universo. Mentre alcuni autori sono più cauti[7] e suggeriscono che l'analogia possa essere di utilità solo per riprodurre condizioni di energia oscura in laboratorio tramite i NAT, altri[8] hanno teorizzato l'esistenza del NATON (fermioni NAT) in un'era dell'universo antecedente all'inflazione. In questa epoca la scala di energia massima era quella di Planck, che forniva quindi un limite superiore per lo spettro, e il fatto che i NAT possano esistere in natura solo su scale temporali molto brevi (da pochi millisecondi a qualche minuto) si traduce in una durata colossale rispetto al tempo che intercorre tra Big Bang e inflazione ($10^{-34} \sim 10^{-43}$ secondi). Per tale motivo il NATON è considerabile essenzialmente stabile, ed avendo pressione negativa avrebbe accelerato l'espansione dell'universo in un'epoca di mini-inflazione[11], per poi raffreddarsi una volta a contatto con la radiazione a temperatura positiva.

[11] L'epoca di mini-inflazione serve principalmente a risolvere il problema delle condizioni iniziali della teoria inflazionaria standard.

6 Il ruolo dei NAT nella termodinamica

I NAT non esistono in natura: per ottenerne uno bisogna soddisfare tutti i requisiti (a),(b),(c) e operare su una variabile esterna, come il campo magnetico nel caso degli spin. Il problema successivo è quello di mantenere questo stato, poiché i NAT si ritroverebbero circondati da un mondo di temperature positive, e cederebbero spontaneamente calore per tornare all'equilibrio termico con esso. Per questo motivo l'approccio moderno a questo argomento è basato su una distinzione rigorosa tra T_S e T_T, proprio perché gli stati NAT sono instabili[1]. Se nel mondo ci fossero solo NAT, la situazione sarebbe simmetrica e la termodinamica potrebbe funzionare come nel caso $T > 0$: si potrebbero definire bagni termici, macchine cicliche e quant'altro invertendo alcuni termini degli enunciati. Poiché così non è, non è nemmeno possibile misurare la temperatura di un NAT[9] con metodi calorimetrici, per il solito motivo che un termometro messo a contatto con un NAT lo farebbe decadere dallo stato eccitato a uno stato a temperatura positiva, rendendo vano l'atto di misura. Quindi un NAT non può nemmeno essere un bagno termico perché verrebbe meno la definizione, in quanto un contatto con un corpo anche più piccolo con capacità termica minore basterebbe a farlo decadere verso una temperatura positiva. Anche in questo senso sarebbe poco pratico mantenere una macchina termica che operi tra $T_1 < 0$ e $T_2 > 0$. Un ciclo di Carnot[12] darebbe un rendimento

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 + \frac{|T_1|}{T_2}$$

cioè $\eta > 1$, il che sarebbe assurdo e violerebbe il secondo principio della termodinamica. Naturalmente, per i motivi esposti sopra, nella pratica si troverebbe sempre $\eta < 1$ per il solito motivo: è difficile mantenere uno stato NAT. Questa discussione ci porta a concludere che non c'è posto per i NAT nella termodinamica di equilibrio, e una qualsiasi forzatura verso questa direzione porterebbe a dei paradossi.

Ai tempi della scoperta di Purcell & Pound, fu proposta da Ramsey[4] una riformulazione del secondo principio della termodinamica per includere le temperature negative, facendo nascere i suddetti dibattiti sui cicli di Carnot. Oggi alcuni autori sostengono[9] che se i NAT vengono visti solo come stati termodinamicamente instabili, allora non sono necessarie le modifiche proposte da Ramsey perché i postulati di Clausius e Kelvin valgono solo per trasformazioni tra stati di equilibrio. Il fatto che un NAT rilasci spontaneamente energia a qualsiasi corpo a $T > 0$ si spiega facilmente immaginando che tale energia è stata immagazzinata dal NAT durante la creazione dello stato instabile[13], analogamente a quando si fa del lavoro per portare un pendolo rigido nella sua posizione verticale instabile: se si perturba il pendolo questi tornerà giù verso l'equilibrio stabile rilasciando energia convertibile in lavoro (idealmente pari al lavoro necessario a portarlo fuori dall'equilibrio in primo luogo).

Questa osservazione si ricollega direttamente all'esempio della curva dell'entropia nel

[12] Oltre al fatto che non sono note tecniche sperimentali in grado di collegare due temperature di segno opposto con trasformazioni adiabatiche.

[13] Nel caso degli spin l'inversione del campo magnetico consiste in un lavoro fatto dall'esterno.

sistema di spin: non è possibile passare dal ramo a $T > 0$ al ramo a $T < 0$ tramite una trasformazione continua che segua la curva: per ottenere un'inversione di popolazione serve un "salto" energetico pari al lavoro necessario[9] per invertire il campo magnetico.

7 Conclusioni

Abbiamo visto come i sistemi a temperatura assoluta negativa siano principalmente figli della meccanica statistica, e nonostante il fatto che sia possibile isolare tali sistemi in stati di equilibrio interno e quindi definire una temperatura statistica tramite la (2), l'intrusione dei NAT nel reame della termodinamica si ferma qui. Questo è dovuto al fatto che tali stati sono instabili, e l'energia necessaria per la loro creazione viene immagazzinata per poi essere rilasciata quando ritornano all'equilibrio; la termodinamica, d'altra parte, si occupa dei sistemi in stati di equilibrio. Nonostante ciò rimane vera l'osservazione che le temperature negative sono più calde di qualsiasi temperatura positiva nel senso che un NAT cede sempre calore ai corpi PAT. Per quanto possa sembrare controintuitiva, questa osservazione ha fondamento nell'interpretazione delle distribuzioni statistiche: i NAT hanno i livelli energetici superiori più popolati, e per loro natura "desiderano" decadere verso i livelli più bassi.
Abbiamo anche visto che questi argomenti hanno trovato riscontro sperimentale con l'esperimento di Purcell & Pound, la cui discussione ci aiuta a capire come mai i NAT non esistano in natura, ma debbano essere preparati con cura dallo sperimentatore: semplicemente devono soddisfare delle condizioni di esistenza molto restrittive che automaticamente escludono quasi la totalità dei sistemi fisici dalla candidatura. Ad oggi solo i sistemi di spin nucleari nei reticoli cristallini e alcuni esperimenti sui condensati di Bose-Einstein in condizioni molto particolari sono stati in grado di accedere al regime di temperatura negativa. Tuttavia proprio l'esperimento sui bosoni ultrafreddi pare avere aperto alcune porte in ambito cosmologico, per quanto riguarda la teoria dell'inflazione.
L'utilità dei NAT consiste infatti nel poter descrivere tramite la meccanica statistica gli stati instabili a popolazioni invertite, dal momento che le distribuzioni vengono calcolate nel modo usuale facendo giusto la sostituzione $T \to -T$ (sempre se lo spettro del sistema che si studia è limitato superiormente).

Riferimenti bibliografici

[1] Víctor Romero-Rochín "*Inexistence of equilibrium states at absolute negative temperatures*" (2018).
arXiv:1301.0852.

[2] Dunkel, Hilbert "*Inconsistent thermostatistics at negative absolute temperatures*" (2013).
arXiv:1304.2066v1.

[3] Abraham, Penrose "*The physics of negative absolute temperature*" (2017).
Phys. Rev. E 95, 012125

[4] N.F. Ramsey "*Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*"(1956).
Phys. Rev 103, 20-28

[5] Purcell, Pound "*A Nuclear Spin System at Negative Temperature*"(1951).
Phys. Rev. 81, 279

[6] Braun et al. "*Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom*".
Science 04 Jan 2013. Vol. 339, Issue 6115, pp. 52-55

[7] Vieira et al. "*Cosmology with Negative Absolute Temperatures*". (2017)
arXiv:1604.05099.

[8] S. Lee "*A solution to the initial condition problems of inflation : NATON*". (2019)
arXiv:1904.12703v1.

[9] H. Struchtrup "*Work storage in states of apparent negative thermodynamical temperature*".(2018)
Phys. Rev. 120, 250602