

## О НЕАДЕКВАТНОЙ ТРАКТОВКЕ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Д.т.н., проф. Эткин В.А.

Показано, что интерпретация экспериментов по наблюдению ядерного магнитного резонанса, приведшая к введению отрицательной абсолютной температуры, не соответствует существу дела.

Изучение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах привело в середине XX столетия к обнаружению спин-спинового взаимодействия, которое распространяет упорядоченную ориентацию собственных моментов количества движения одних ядерных частиц на другие, приводя к установлению единой (с учетом прецессии) их ориентации [1,2]. Опыты, проведенные на ряде конденсированных веществ (например, на кристаллах фтористого лития LiF) [1], обнаружили известную самостоятельность спин-спинового взаимодействия. Она проявляется в сохранении упорядоченности ядерных спинов и величины ядерной намагниченности  $M$  в течение довольно длительного времени после удаления кристалла из сильного внешнего поля  $H$ , а также в несравненно более быстром установлении взаимной ориентации ядерных спинов (за время, много меньшее времени спин-решеточной релаксации). Самым удивительным в этих опытах явилось то, что пребывание системы в слабом магнитном поле Земли не приводило к существенному нарушению упорядоченности спиновой системы. При этом взаимная ориентация спинов сохранялась и после внесения системы в противоположно ориентированное внешнее поле. Особенно показательными в этом отношении явились весьма сложные и изящные опыты по "смещению" двух противоположно поляризованных спиновых систем ( $^7\text{Li}$  и  $^{19}\text{F}$ ) кристалла LiF [2]. Эти эксперименты подтвердили (с приемлемой точностью) справедливость закона сохранения момента количества движения при спин - спиновом взаимодействии. Все это свидетельствовало, казалось бы, о наличии у конденсированных сред дополнительной степени свободы, связанной с наличием ядерных спинов и присущим им особым видом взаимодействия. Однако результаты этих экспериментов были истолкованы как следствие установления теплового равновесия между подсистемами ядерных спинов, а также между ними и кристаллической решеткой. При этом спиновым подсистемам была приписана определенная абсолютная температура  $T$ , принимающая отрицательное значение в случае инверсной заселенности их энергетических уровней, т.е. для состояний, в которых преобладающее число "частиц" (ядерных спинов) в противоположность обычному состоянию находится на наивысшем энергетическом уровне по отношению к внешнему магнитному полю [1...5]. Поначалу термодинамическая интерпретация результатов упомянутых экспериментов напоминала "изложение как бы правил игры в спиновую температуру" [4]. Во всяком случае, понятие спиновой температуры (как положительной, так и отрицательной) было введено в теорию ядерного магнетизма без какого-либо доказательства как некое изящное представление, позволяющее "перекинуть мостик" между ядерным магнетизмом и термодинамикой. Однако по мере изучения следствий такого представления становилось все более ясным, что понятие отрицательной абсолютной температуры (лежащей выше уровня  $T = \infty$ ) лишено глубокого физического смысла термодинамической температуры и чаще всего вводит в заблуждение.

Одно из принципиальных противоречий такой трактовки с термодинамикой состоит в том, что понятие спиновой температуры не соответствует ее определению в термодинамике как производной от внутренней энергии системы  $U$  по ее энтропии  $S$  в отсутствие работы (т.е. в условиях постоянства не только объема системы  $V$ , но и координат  $\theta_i$  всех других видов работы):

$$T = (\partial U / \partial S). \quad (1)$$

Согласно этому выражению, отрицательные значения термодинамической температуры могут быть достигнуты только в том случае, когда система путем обратимого теплообмена будет переведена в состояние с большей внутренней энергией  $U$  и с меньшей энтропией  $S$ . Между тем оба известных способа достижения инверсной заселенности в системе ядерных спинов (инверсия внешнего магнитного поля и воздействие радиочастотным импульсом) не удовлетворяют этим условиям. В первом способе изменение направления внешнего магнитного поля осуществляется, как это подчеркивается в [1], настолько быстро, что ядерные спины не успевают изменить свою ориентацию. Следовательно, внутреннее состояние системы (в том числе ее энтропия  $S$ ) оставались при этом неизменными - изменялась лишь внешняя потенциальная (зеemanовская) энергия спинов в магнитном поле, входящая в гамильтониан системы наряду с энергией спин-спинового взаимодействия. Внутренняя же энергия системы  $U$ , которая по определению не зависит от положения системы как целого во внешних полях, оставалась при этом неизменной. В противном случае нарушалось бы другое условие (1), состоящее в требовании постоянства координат всех видов работы (в данном случае  $V$  и  $M$ ). Что же касается другого способа инверсии заселенности, достигаемого с помощью высокочастотного (180-градусного) импульса, то и его нельзя отнести к категории теплообмена, поскольку оно также имеет направленный характер и соответствует адиабатическому процессу совершения над системой внешней работы.

Другое противоречие с термодинамикой состоит в том, что в случае спин-решеточного взаимодействия речь идет не о теплообмене (т.е. обмене между телами, разделенными в пространстве, внутренней тепловой энергией), а о перераспределении энергии по механическим степеням свободы одних и тех же атомов в кристаллической решетке LiF. То обстоятельство, что между тепловой формой движения и ориентацией спинов существует определенная связь, еще не дает оснований приписывать эту форму спиновой системе, тем более что охлаждение конденсированных сред до температур, близких к абсолютному нулю не приводит к исчезновению собственного момента вращения ядер [1].

Третье замечание касается правомерности присвоения системе ядерных спинов энтропии  $S$  в качестве координаты ее состояния. Как известно, в термодинамике необходимым условием для существования у какой-либо системы энтропии является наличие в окрестности произвольного состояния этой системы других состояний, которые не достижимы из него адиабатическим путем [6]. Смысл этого положения, известного как "аксиома адиабатической недостижимости", состоит в признании того очевидного факта, что тепловое взаимодействие приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты каким-либо другим квазистатическим путем [7]. Между тем, как показали те же опыты [1], охлаждение кристалла LiF до температуры жидкого гелия в нулевом поле дает тот же эффект, что и адиабатическое размагничивание образца. Отсутствие в данном случае "адиабатической недостижимости" исключает возможность приложения основанной на этой аксиоме "математически наиболее строгой и логически последовательной системы обоснования существования энтропии" [8] к спиновым системам. Это обстоятельство также свидетельствует о недопустимости описания спиновой системы параметрами термической степени свободы и о расхождении такого описания со вторым началом термодинамики для квазистатических процессов (принципом существования энтропии).

Еще одним подтверждением несводимости спин-спинового взаимодействия к теплообмену являются, как ни странно, те самые опыты по "смешению" двух систем противоположно ориентированных спиновых систем ( ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{19}\text{F}$ ) кристалла

LiF [2]. Эти опыты показали, что "температура" смеси отнюдь не подчиняется обычным для таких случаев законам сохранения, а определяется выражением:

$$T = (\sum C_i / T_i) / \sum C_i, (2)$$

где  $T_i$  - температура какой-либо части спиновой системы;  $C_i$  - весовой коэффициент, названный "спиновой теплоемкостью". Как следует из (2), со "спиновой теплоемкостью"  $C_i$  сопряженная величина, обратная абсолютной температуре [2]. Отсюда следует, что понятие средневзвешенной величины относится не к температуре, а к обратной ей величине, имеющей в данном случае смысл ядерной намагниченности  $M$ . Между тем этот параметр относится уже к иной степени свободы спиновой системы.

Однако еще более весомым аргументом против такого описания состояний спиновой системы является вывод о нарушении в этой области основополагающего для термодинамики принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода с заменой его 0 тепловой машины, <утверждением о возможности построения в области  $T$  работающей от одного источника тепла [2, 5]. Такой вывод был сделан на основе известного выражения термического КПД цикла Карно:

$$\text{КПД} = 1 - |Q_2| / |Q_1| = 1 - T_2 / T_1, (3)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  - абсолютные температуры источника и приемника тепла;  $|Q_1|$ ,  $|Q_2|$  - абсолютные количества подведенного и отведенного в цикле тепла.

0, где более высокому  $T_2 < 0$  и  $T_2 < T_1$ . Если такой цикл осуществить в области  $T_1$  уровню энергии (горячему источнику) соответствует система с меньшей по абсолютной величине отрицательной температурой [2...6] и  $T_2 / T_1$  термический КПД  $\eta_t$  окажется меньше нуля. Это означает, что тепловая машина в области отрицательных абсолютных температур будет производить работу, если  $|Q_2| > |Q_1|$ , т.е. тепло будет отбираться от "холодного" источника, а теплоприемником > будет служить более "горячее" тело. Поскольку же путем теплового контакта между ними все тепло  $Q_1$ , переданное "горячему" источнику, может быть естественным путем возвращено "холодному", то в непрерывной последовательности подобных операций работа в конечном счете сможет быть произведена за счет теплоты только одного "холодного" тела, без каких-либо остаточных изменений в окружающих телах. Подобным же образом делается вывод о невозможности полного превращения теплоты в работу. Так, в [8] находим: "Вечный двигатель 2-го рода, т.е. <работу в области  $T_1$  устройство, которое полностью превращало бы в работу тепло какого-либо тела (без передачи части этого тепла другим телам), невозможен..., причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем и допускает обращение при  $T_1 < 0$ ". Самое удивительное в этом заключении, "опрокидывающем" одно из основных положений 2-го начала термодинамики, состоит в том, что оно сделано... на основании того же 2-го начала! Действительно, возможность полного превращения теплоты в работу означает, что само понятие КПД и его выражение (3) становятся несправедливыми. Но тогда утрачивают силу и все выводы, основанные на этом выражении! Налицо "порочный круг!"

Характерно также, что в приведенных выше рассуждениях перенос энтропии при совершении полезной работы и при термической релаксации осуществляется в противоположном направлении, хотя с позиций неравновесной термодинамики оба этих процесса порождаются одной и той же термодинамической силой - разностью температур  $T_1 - T_2$  [7]. Тем самым нарушается не только принцип исключенного вечного двигателя 2-го рода, но и более фундаментальное положение 2-го начала об односторонней направленности всех естественных процессов. Достойно сожаления, что подобные утверждения проникли на страницы учебников по термодинамике и воспроизводятся даже в лучших из них [8].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsey N.F. Thermodynamics and Statistical mechanics by Negative Absolute Temperature. // Phys. Rev. 1956. V.103. Ы1. P. 279.
2. Абрагам А., Проктор У. Спиновая температура. // Проблемы современной физики. М., 1959. Вып. 1.
3. Поулз Л. Отрицательные абсолютные температуры и температуры во вращающихся системах координат. // УФН. 1964. Т. 84. Вып. 4. С. 693.
4. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. Пер с англ. М.: Мир, 1972.
5. Danming -Davies J. // Negative Absolute Temperatures and Carnot Cycles. // Journ. Phys. A.: Math. And Gen. 1976. V.9. Ы4. P. 605.
6. Caratheodory C. Untersuchungen uber die Grundlagen der Thermodynamik. //Math. Ann., 1909, XVII, Ы3. P. 355.
7. Эткин В.А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: СГУ, 1991. 168 с.
8. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
9. Физический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1984.