

Cu.Au 型 Nb₃Si 与 A15 型 Nb₃Si 同时出现,这很可能是由于 Cu.Au 型结构与 A15 型结构几乎具有相同的原子半径比范围造成的^[13]。

J. M. Leger 和 H. T. Hall 解释他们未能在高压下合成出 A15 Nb₃Si 原因时,认为是由于 Nb, Si 原子半径不符合经验判据^[14] $0.84 < R_A/R_B < 1.12$ 造成的。众所周知,影响某种化合物的形成和结构的一些因素有:几何因素(表示原子和充满晶格空间种类的某种联系)、化学键因素(原子键合类型)、电负性因素(原子吸引其自身电子的趋势)和原子半径因素(原子半径比)。仅从原子半径比考虑是有局限性的。如把 Nb, Ge 原子半径比作为能形成 A15 半径比的上限,若采用 Pauling^[12] 的 A15 半径,则

$$R_{\text{Nb}}/R_{\text{Ge}} = 1.065.$$

对于 Nb, As, 则

$$R_{\text{Nb}}/R_{\text{As}} = 1.05.$$

按理, A15 型 Nb₃As 应该能够形成,因为

$$\frac{R_{\text{Nb}}}{R_{\text{As}}} < \frac{R_{\text{Nb}}}{R_{\text{Ge}}}.$$

但目前, Nb, As 还只能形成四角结构 Ti₃P 型的化合物 Nb₃As, 还不能形成 A15 型的化合物。我们认为, Leger 和 Hall 未能合成出 A15 Nb₃Si,

是由于他们的试样成分(Nb-25 at% Si)在该压力、温度条件下,只能形成四角的 Nb₃Si₂。在我们的试样与他们的成分相同的条件下,我们的结果与他们是一致的(见图 2)。

本工作是在何寿安同志指导下进行的。作者对他表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. Dew-Hughes, *Nature*, **250**(1974), 723.
- [2] D. Dew-Hughes, *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II*, **20**(1975), 342.
- [3] 朱宰万、徐济安, *物理学报*, **27** (1978), 112.
- [4] J. M. Leger, H. T. Hall, *J. Less Common Metals*, **32**(1973), 181.
- [5] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, *物理学报*, **28-6**(1979).
- [6] R. H. Hammond, *IEEE Trans.*, **MAG-11-2** (1975), 201.
- [7] G. R. Johnson et al., *J. Low-Temp. Phys.*, **14** (1974), 575.
- [8] H. Kawamura et al., *Phys. Lett.*, **55A**(1975), 65.
- [9] 长沙矿冶所材料室、中国科学院低温室, Nb₃Si 组, *物理学报*, **27** (1978), 613.
- [10] R. E. Somekh, J. E. Evetts, *Solid State Communications*, **24**(1977), 733.
- [11] G. R. Johnson, D. H. Douglass, *J. Low-Temp. Phys.*, **14**(1974), 565.
- [12] L. Pauling, *Acta Cryst.*, **10**(1957), 374.
- [13] T. L. Francavilla et al., *Report of NRL Progress*, December, (1976), 1.
- [14] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, August (1975), 435.

在正和负绝对温度之间运转的热力学循环*

彭荃堃 谢常德

(山西大学物理系)

拉姆齐 (Ramsey)^[1] 在讨论负温热力学的有关问题时,曾指出:迄今还没有一种方法能在正温与负温²⁾之间构成一卡诺 (Carnot) 循环。Schöpf^[2] 进一步在公理热力学的基础上提出了一个更强的陈述,即热力学系统不可能绝热地和可逆地由正温范围变化到负温范围(或者相反)。近年来 Tykodi 在一篇文章中^[3]回顾了能

够具有负温的热力学系统的性质后,提出至今还不能在一个正温和负温热库之间构成一卡诺循环,表明还存在着新的热力学原理,并作了一定推测,接着 Tremblay^[4], Danielien^[5] 和 White^[6] 等人对有关问题展开了讨论。本文拟对负温热

* 1978年10月5日收到。

1) 正温及负温皆指正绝对温度及负绝对温度。

力学系统的特性及正温和负温热库之间运转热力学循环¹⁾等问题作一基本分析及介绍。

一、基本原理

A 和 B 为具有不变温度 T_A 和 T_B 的两个热库, 设热库 A 比热库 B “热”, 且对 T_A 及 T_B 温度的符号不作限制, 即可为正亦可为负. 工作物质在满足上述条件的两热库之间进行一热力学循环. 显然此循环由两个等温过程和两个绝热过程构成. 在每一循环中, 工作物质在两个等温过程中分别从热库 A 和 B 吸收的热量为 Q_A 和 Q_B . 按习惯规定, 当热量流入热库时为负号, 反之为正号. 由一般热力学原理知道, 每个循环必须满足下列热力学的要求:

1. 能量守恒

每个循环中, 工作物质对外界所作的功等于工作物质在两个等温过程中吸收的热量之和, 即

$$W = Q_A + Q_B, \quad (1)$$

W 代表每循环所作的功. 当 $W > 0$, 即工作物质向外界作功, 为热机的情况. 而当 $W < 0$, 即外界向工作物质作功, 使工作物质把较冷热库的“热”泵浦到较热的热库中去, 此情况为热泵浦.

2. 熵增加原理

每个循环结束, 工作物质必须回复到初态, 而两热库熵变之和不能小于零, 即

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \leq 0, \quad (2)$$

此处

$$\frac{Q_A}{T_A} = -\Delta S_A, \quad \frac{Q_B}{T_B} = -\Delta S_B,$$

ΔS_A , ΔS_B 分别是具有温度为 T_A 及 T_B 的热库由于放出热量 Q_A 及 Q_B 而引起熵变, (对于热库确实放热 $Q > 0$; 热库吸热则 $Q < 0$) 故有

$$\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0, \quad (3)$$

上式等号对于可逆循环成立.

设若一个热库放出热量是另一个热库所吸收热量, 则有

$$Q_A + Q_B = 0.$$

由(2)式得

$$Q_A \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \geq 0, \quad (4)$$

当 $T_A, T_B > 0$, $T_A, T_B < 0$, $T_A < 0 < T_B$ 时, 分别有

$$\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0, \quad \left(\frac{1}{|T_A|} - \frac{1}{|T_B|} \right) > 0,$$

$$\left(\frac{1}{T_B} + \frac{1}{|T_A|} \right) > 0$$

成立, 由(3)式清楚地看到在上述三种情况中皆有 $Q_A > 0$.

显然, 对于具有任何符号温度的两个体系, 热量总是自发地由较热系统流向较冷的系统, 即克劳修斯 (Clausius) 关于热力学第二定律的表述在负温范围仍然成立.

由拉姆齐指出一个能实现负绝对温度的热力学系统, 应具备最基本的条件是此系统的能量有上限^[7]. 例如, 由 N 个核自旋构成的理想系统 (自旋相互作用可以忽略), 每个原子核能级在外磁场下近似等于

$$\epsilon_m = m\epsilon$$

$$\left(m = \frac{-(n-1)}{2}, \dots, -1, 0, +1, \dots, \frac{(n-1)}{2} \right),$$

其上限为 $\epsilon_{(n-1)/2} = \frac{(n-1)}{2} \epsilon$, 共有 n 个能级.

配分函数为

$$Z = \sum_{m=-(n-1)/2}^{(n-1)/2} e^{-m\epsilon\beta} \quad \left(\beta = \frac{1}{kT} \right).$$

由统计力学的方法可得到内能 E , 熵 S 及热容量 C_x 的表示式如下:

$$\begin{aligned} E &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= -\frac{N\epsilon}{2} \left[n \operatorname{cth} \frac{n\epsilon\beta}{2} - \operatorname{cth} \frac{\epsilon\beta}{2} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= Nk \left\{ \ln \left[\left(\operatorname{sh} \frac{n\epsilon\beta}{2} \right) \left(\operatorname{sh} \frac{\epsilon\beta}{2} \right)^{-1} \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{\epsilon\beta}{2} \left[n \operatorname{cth} \frac{n\epsilon\beta}{2} - \operatorname{cth} \frac{\epsilon\beta}{2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

1) 以后“循环”皆指理想循环.

$$C_x = \frac{1}{k\beta} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = Nk \left(\frac{\epsilon\beta}{2} \right)^2 \cdot \left[\operatorname{csch}^2 \frac{\epsilon\beta}{2} - n^2 \operatorname{csch}^2 \frac{n\epsilon\beta}{2} \right]. \quad (7)$$

由(5), (6)及(7)式容易得到, 在 $-\beta$ 由 $-\infty$ 开始经过 0 向 $+\infty$ 变化的过程中, 内能 E 单调上升到其上限 $\frac{(n-1)}{2} N\epsilon$, 熵 S 由 0 上升经过极大值 $Nk \ln n$ 然后下降为零, 如图1所示. 由热力学公式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ 知道, 当 $E < E_m = 0$ (E_m 是相应于熵具有极大值时系统具有的内能), 作为内能函数的熵值随内能增加而增加, $T > 0$. 当 $E > E_m = 0$ 时, 系统熵值随内能增加反而减小, $T < 0$. 当 $E = E_m$ 时, 熵取极大值, 则 $T = \pm\infty$.

由上述讨论知道, 由正温转变为负温时系统的熵必须经过极大值, 而在熵为极大值时, 系统的温度 $T = \pm\infty$. 由于一般热力学系统的内能无上限, 其熵随内能增加而增加, 不存在极大值, 故只有当热力学系统能量有上限时, 系统才可能出现温度 $T = \pm\infty$ 的状态. 由于描写能具有负温的热力学系统的温度函数 T , 并不是作为系统每自由度动能的度量, 而是描写原子内能的, 它通过波耳兹曼 (Boltzmann) 因子 $e^{-\epsilon_m - \epsilon_n/kT}$ 决定了在原子不同能级上原子的分布数, 并且 $T = -\infty$ 及 $T = +\infty$ 具有相同的热力学量: $S = S_{\max}$, $C_x = 0$, $E = \frac{1}{2} E_{\text{上限}}$, 显然两个温度在物理上具有完全相同的意义.

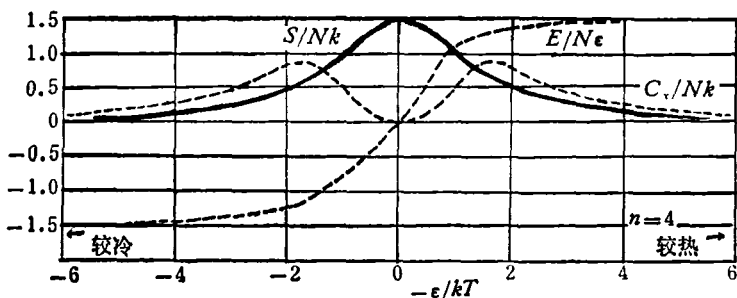


图1 选择 $n=4$ 的情况, 即每个原子核具有四个相等间隔的能级, 以 k/ϵ 作为测量单位画出的内能, 熵和比热作为 $-1/T$ 的函数图

二、两正温热库之间运转的热机及热泵浦

设热库 A 和 B 的温度 T_A, T_B 皆为正, 且 $T_A > T_B$. 当 $W > 0$, 为热机的情况时, 由(2)及(1)式有

$$Q_B \leq (-Q_A) \frac{T_B}{T_A},$$

$$W = Q_A + Q_B \leq Q_A \left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right). \quad (8)$$

由 $W > 0$ 及(8)式知, Q_A 必须为正, 而 Q_B 为负, 即 $Q_B < 0 < Q_A$. 工作物质在一循环中, 在较热热库 A 吸收热量 Q_A , 在较冷热库 B 放出热量 Q_B , 而向外界作功 $W = Q_A - |Q_B|$. 由于在较冷热库放出的热 Q_B 不能自发地流回较热热库 A , 因此, 不可能构成这样一个机器, 能从一正温热库取热使之完全变为有用功, 而无其它变化. 这就是一般的开尔文 (Kelvin) 关于热力学第二定律的表述.

热机的效率 η 为:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A - |Q_B|}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_B|}{Q_A}$$

$$= 1 - \frac{T_B}{T_A} < 1.$$

当 $W < 0$, 此机器变为热泵浦

$$W = Q_A + Q_B \leq Q_B \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right),$$

$$-W \geq Q_B \left(\frac{T_A}{T_B} - 1 \right). \quad (9)$$

由 $W < 0$ 及(9)式的要求, Q_B 必须为正, Q_A 为负, 即 $Q_A < 0 < Q_B$. 在此循环中, 外界向工作物质作功, 使工作物质在较冷热库吸收热量 Q_B , 而在较热热库放出热量 Q_A . 当每循环结束后, 可以在较冷热库 B 中吸收热量

$$Q_B \leq |Q_A| \frac{T_B}{T_A}$$

自动由较热热库 A 全部流回热库 B , 而不违反热力学第二定律. 因此, 允许把功持续地转变为热而不引起其它任何变化. 热泵浦的“性能系数”由下式定义:

$$C_p = (\text{所有负的 } Q) / |W| \quad (W < 0), \quad (10)$$

$$1 \leq C_p = \left| \frac{Q_A}{W} \right| = \left(1 - \frac{Q_B}{|Q_A|} \right)^{-1} \\ \leq \frac{1}{1 - \frac{T_B}{T_A}} \quad (-|W| = Q_B - |Q_A|), \quad (11)$$

三、两负温热库之间运转的热机及热泵浦

设热库 A 和 B 的温度 T_A, T_B 皆为负, 且 $|T_A| < |T_B|$. 当 $W > 0$, 为热机的情况, 由(2)及(1)式得

$$Q_B \geq (-Q_A) \frac{T_B}{T_A}, \\ W = Q_A + Q_B \geq Q_A \left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right). \quad (12)$$

由 $W > 0$ 及 $|T_A| < |T_B|$, 即 $\left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right) < 0$ 的要求, 由(12)式知, Q_A 必须为负, Q_B 为正, 即 $Q_A < 0 < Q_B$. 因此, 工作物质在每一循环中在较冷负温热库 B 吸收热量 Q_B , 而在较热负温热库 A 放出热量 Q_A , 同时对外界作功 W . 但在较热的负温热库 A 放出热量 Q_A 可以全部回到较冷热库 B , 而不违背热力学第二定律的克劳修斯表述. 于是在一闭合循环中从较冷单一负温热库取热 $Q_B - Q_A$ 完成等值功而不引起其它任何变化. 显然, 这结果和开尔文关于热力学第二定律的表述是矛盾的. 因此, 开尔文关于热力学第二定律的表述在负温范围需要进行适当修改.

负温热机的效率:

$$\eta = \frac{Q_B - |Q_A|}{Q_B} = 1 - \frac{|Q_A|}{Q_B} \geq 1 - \frac{T_A}{T_B}, \quad (13)$$

当 $W < 0$ 时, 此机器变为热泵浦, 由(2)及(1)

式得

$$Q_A \geq (-Q_B) \frac{T_A}{T_B}, \\ W \geq Q_B \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right). \quad (14)$$

因 $W < 0$, 且 $\left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right) > 0$, 由(14)式知, Q_B 必须为负, 而 Q_A 为正, 即 $Q_B < 0 < Q_A$. 在循环中, 外界对工作物质做功, 使工作物质在较冷负温热库放出热量 Q_B , 而在较热负温热库吸收热量 Q_A . 显然, 在较冷负温热库放出的热量 Q_B 不能自动流回较热负温热库, 因之在负温范围不可能做功把热给一负温热源而无其它变化. 所以一般对开尔文表述在负温范围作如下修改^[8]: “不可能从一正温热库取热使之完全转变为功, 或者做功把热给一负温热库, 而不产生其它影响”.

负温热泵浦的性能系数为

$$C_p = \left| \frac{Q_B}{W} \right| = \frac{|Q_B|}{|Q_B| - Q_A} \\ = \left(1 - \frac{Q_A}{|Q_B|} \right)^{-1} \geq \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right)^{-1}.$$

四、具有相反符号温度的两热库之间实现热力学循环的讨论

设较热的热库 A 具有负温 T_A , 较冷的热库 B 具有正温 T_B , 即 $T_A < 0 < T_B$. 显然, 要在上述具有相反符号温度热库之间实现热力学循环, 关键在于是否存在这样一个绝热过程, 通过此过程可使工作物质由正温(或负温)状态转变为负温(或正温)状态; 若存在这样一个绝热过程, 则具有相反符号温度的热库之间可实现一循环, 反之, 则不可能实现.

1. 不可能通过一可逆绝热过程使一热力学系统由正温状态转变为负温状态

由第一节中讨论知道, 负温系统的熵 S 具有极大值, 在热力学系统由正温 $T_B = \frac{1}{\beta_B k}$ 转变到负温 $T_A = \frac{1}{\beta_A k}$ 的过程中, 系统的熵值由 S_B

(系统具有正温 T_B 时相应的熵值)上升,经过极大值后下降到 S_A (系统具有负温 T_A 时相应的熵值)。

Tremblay^[4] 利用负温系统能量具有上限及一般热力学原理证明了,在热力学变数 (β, x_1, \dots, x_i) $\left[\beta = \frac{1}{kT}, x_i \text{ 代表外参数} \right]$ 的空间中,在 $\beta = 0$ 的超平面中熵 S 仅仅具有一个值,而且存在一个正 σ , 在超平面 $\beta = 0$ 中的熵比任意超平面 $0 < \beta < \sigma$ 及 $-\sigma < \beta < 0$ 中的熵值为大。

由于系统在一可逆绝热过程中熵值应该保持为常数,即 $\Delta S = 0$, 根据上述讨论,故一热力学系统不可能由 $\beta = 0$ 开始,通过一可逆绝热过程到达 $\beta = 0$ 或越过 $\beta = 0$ 。

因此,要在正温和负温热库之间构成一可逆循环是不可能的。

2. 通过一不可逆绝热过程, 可以使能显示负温的热力学系统由正温状态变为负温状态

帕塞尔 (Prucell) 和庞德 (Pound)^[9] 利用加在核自旋系统上的磁场突然反向,使核自旋系统由正温状态经过一不可逆绝热过程转变为负温状态,以及产生激光的一对能级之间负温度的实现,都从实验上清楚地表明了,由正温状态可通过一不可逆绝热过程转变为负温状态。因此,在正负温度热库之间实现一不可逆循环是可能的。

对于构成热机情况,即 $W > 0, T_A < 0 < T_B$, 由 (2) 及 (1) 式得

$$Q_A > \frac{|T_A|}{T_B} Q_B,$$

$$W < \left(1 + \frac{T_B}{|T_A|} \right) Q_A.$$

由于 $\left(1 + \frac{T_B}{|T_A|} \right) > 0$ 及 $W > 0$, 故 Q_A 必须为正, Q_B 为负。即 $Q_B < 0 < Q_A$, 而热机效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_B|}{Q_A} < 1.$$

五、结束语

上面我们通过运转在具有不同符号温度热库之间的热力学循环的讨论,对负温热力学系统的基本特性作了一分析和介绍。而这些内容只要稍作修改就可引进它们的量子对应部分,去进行多能级过程的热力学讨论。例如,一个三能级脉塞或激光系统可作为一量子热机^[10], 使用这个模型就能很容易表示出三能级脉塞或激光的极限效率就是卡诺热机的效率。

参 考 文 献

- [1] Ramsey, *Phys. Rev.*, **103**(1956), 20.
- [2] H-G. Schöpf, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **9**(1962), 107.
- [3] R. J. Tykodi, *Am. J. Phys.*, **43**(1975), 21.
- [4] A-M. Tremblay, *Am. J. Phys.*, **44**(1976), 991.
- [5] A. Danielien, *Am. J. Phys.*, **44**(1976), 995.
- [6] R. H. White, *Am. J. Phys.*, **44**(1976), 996.
- [7] 彭蕊坪, 谢常德, *物理*, **7** (1978), 135.
- [8] 王竹溪, *统计物理学导论*, 高等教育出版社, (1965), 318.
- [9] Prucell and Pound, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 279.
- [10] H. E. Scovil and E. O. Schulz-DuBois, *Phys. Rev. Lett.*, **2**(1959), 262.

(上接第 505 页)

如果用晃动法能够获得 $S = 0$ 泡晃动象,便可直接求得 μ_0 。要是不能得到 $S = 0$ 泡晃动象,我们建议采用 $\mu_{S=1}^*$ 和 $\mu_{S=\frac{1}{2}}^*$ 作为同类材料迁移率的相对比较。

3. 晃动法的测量速度比传输法快得多

由于在晃动法测试中无需精心地选择测量磁泡,而且每个测量点只需照一张底片,所以比之多次照相的传输法,测量速度要快 3—5 倍。如果熟练的测量者能用目测较准确地判明磁泡

晃动达到一个泡径,那么无需照相就能测量 $V-\Delta H$ 曲线线性段,测量速度还能加快。

作者感谢上海冶金研究所二室和于志弘、吴宗林同志帮助制作光刻电路。

参 考 文 献

- [1] B. R. Brown, *AIIP Conf. Proc.*, **29** (1975), 69.
- [2] G. P. Vella-Coleiro and W. J. Tabor, *Appl. Phys. Lett.*, **21** (1972), 7.
- [3] 韩宝善, 刘英烈, 于志弘, *物理*, **8-4**(1979), 294.