

○ «paradoxo» das temperaturas absolutas negativas

JOSÉ CARLOS F. N. LOPES (*)

Escola Sec. de Rocha Peixoto — Póvoa de Varzim

1. Temperaturas absolutas negativas?!

Ao pensarmos em temperaturas absolutas, imaginamos uma grandeza que, ao contrário das temperaturas medidas em quaisquer outras escalas, é sempre positiva. Por seu turno, o zero absoluto, sendo inatingível, aparece-nos como uma espécie de *nec plus ultra*. Qual poderá ser, então, o significado de temperaturas absolutas negativas? Será o de temperaturas «abaixo de zero», mais «frias» do que as temperaturas absolutas positivas? Neste caso, se tivéssemos um sistema a 0,1 K e o arrefecêssemos a uma temperatura absoluta negativa, o sistema teria de passar pelo zero absoluto? Se sim, o 3.º Princípio da Termodinâmica — que nega a possibilidade de se atingir o zero absoluto através de uma série finita de processos (mesmo que ideais) — será violado? E o 1.º e 2.º Princípios: serão afectados por esta ideia de temperaturas absolutas negativas?

Recordemos o conceito de temperatura. A definição original desta grandeza é a seguinte: num ciclo de Carnot reversível as quantidades de calor trocadas (entre o sistema e as fontes) estão entre si como as temperaturas absolutas das fontes. Se Q_1 e Q_2 designarem os valores algébricos das quantidades de calor trocadas, respectivamente, às temperaturas T_1 e T_2 , e considerando que Q_1 e Q_2 são positivas quando recebidas pelo sistema, tem-se a seguinte relação:

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \quad (1)$$

No ciclo directo (reversível) há fornecimento de trabalho ao exterior,

$$W = Q_1 + Q_2 > 0$$

Então, se T_1 e T_2 tiverem o mesmo sinal ⁽¹⁾ a eq. (1) implica que Q_1 e Q_2 tenham, necessa-

riamente, sinais opostos. Seja, por exemplo, em concordância com a desigualdade anterior,

$$Q_1 > -Q_2 > 0$$

Será então $T_1/T_2 > 1$, o que implica $T_1 > T_2 > 0$ (correspondente à situação habitual) ou $T_1 < T_2 < 0$: esta parece uma situação absurda pois o sistema que descreve o ciclo de Carnot receberia calor da fonte 1, cederia calor à fonte 2 (com $T_2 > T_1$) e, simultaneamente, cederia trabalho ao exterior!

Um caso ainda mais preocupante ocorre se considerarmos um ciclo (não necessariamente reversível) em que o sistema troque calor com *uma* única fonte: é, então, $W = Q$ e $Q/T \leq 0$. Logo $W = Q \leq 0$, se $T > 0$ (o que corresponde à habitual conversão, integral, de trabalho em calor); mas $W = Q \geq 0$ se $T < 0$ — o que, aparentemente, corresponderia a uma violação do 2.º Princípio da Termodinâmica. Poderemos, então, concluir que a ideia de temperaturas absolutas negativas é absurda?

Antes de decidirmos, convém debruçarmo-nos sobre o conceito de temperatura. Esta está relacionada com a entropia pela relação termodinâmica

$$1/T = (\partial S / \partial U)_X \quad (2)$$

(onde X representa variáveis termodinâmicas extensivas, U a energia interna e S a entropia). A entropia, estatisticamente, é definida por

$$S = k_B \ln \Omega(U) \quad (3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e $\Omega(U)$

(*) Actualmente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

(1) Não são possíveis transformações isentrópicas entre um estado de temperatura (absoluta) positiva e outro de temperatura negativa.

é a densidade de estados para a energia U . Como a eq. (3) não pressupõe que Ω seja uma função monótona crescente de U , é perfeitamente possível que S diminua quando U aumenta e, pela eq. (2), que seja $T < 0$. Nesta situação, a distribuição de Maxwell-Boltzmann,

$$N_j/N_i = \exp [- (\epsilon_j - \epsilon_i)/k_B T] \quad (4)$$

(N_j designa a população do nível j cuja energia é ϵ_j , *idem* para N_i e ϵ_i), permanece válida (no equilíbrio estatístico). Esta eq. (4) permite-nos ver que, se for $T < 0$, os níveis mais energéticos estarão mais povoados que os níveis menos energéticos, situação designada por inversão de população, já que é o oposto do que se verifica quando $T > 0$. Portanto, temperaturas absolutas negativas e inversão de população estão intimamente associadas.

Os sistemas termodinâmicos vulgares (p. ex., um mole dum gás ou dum cristal) estão a temperaturas absolutas positivas e, em princípio, não há limite para a energia que as suas partículas podem possuir. Fornecendo energia ao sistema, transferimos partículas dos níveis mais baixos para os mais elevados, mas cada nível continua a ter, no equilíbrio, uma população maior do que qualquer nível superior: não se consegue inverter a população.

Mas imaginemos que existe um sistema termodinâmico, constituído por N partículas, tal que a energia dos seus níveis está limitada superiormente. Para simplificar, suponhamos que o número de níveis é finito, por exemplo quatro, e que as suas energias são ϵ , 2ϵ , 3ϵ e 4ϵ . Para uma dada temperatura T , positiva, o gráfico representativo da população em função da energia é um conjunto de quatro segmentos verticais, cujas extremidades superiores assentam sobre uma exponencial, decrescente à medida que a energia dos níveis aumenta (Fig. 1). O gráfico correspondente à temperatura $-T$ é apresentado na Fig. 2. A representação gráfica da variação da entropia com a energia interna de tal sistema numa transformação em que: (a) no estado inicial,

houvesse N partículas no nível energético mais baixo; (b) no estado final, estivessem as N partículas no nível mais elevado; e (c) um estado intermédio fosse caracterizado por uma

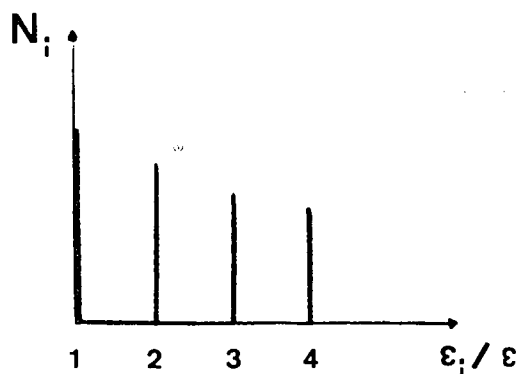


Fig. 1 ($T > 0$)

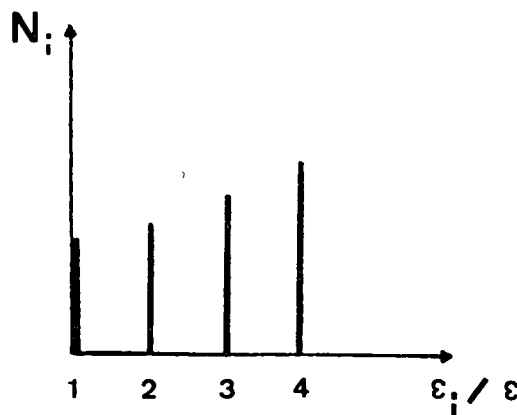


Fig. 2 ($T < 0$)

distribuição equitativa das N partículas pelos quatro níveis — essa representação teria uma forma semelhante à indicada na Fig. 3; aí os pontos A, B e C assinalam os estados (a), (b) e (c) respectivamente. A metade esquerda da curva tem declive positivo; portanto, $(\partial S/\partial U)$ é positiva e, pela eq. (2), T também. A metade direita, onde o declive é sempre negativo, é a zona das temperaturas absolutas negativas.

Mais à frente analisaremos em pormenor a Fig. 3. Agora convém resumir o que se disse até aqui. Não há, do ponto de vista da Termodinâmica Estatística, qualquer obstáculo à existência de temperaturas absolutas negativas: tudo o que se exige é um sistema cuja energia

seja limitada superiormente, e um processo de inverter a população.

Surge, naturalmente, a dúvida: existirão esse sistema e esse processo? A resposta é afirmativa e, na secção 3, serão exemplificados um e outro.

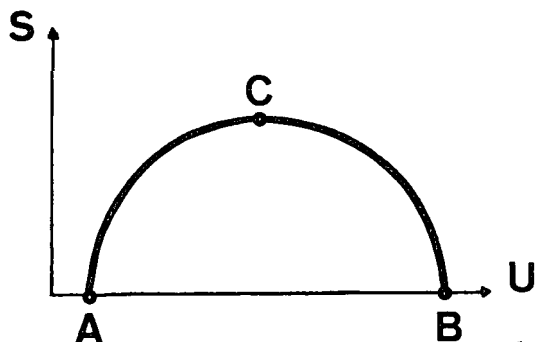


Fig. 3

Da Fig. 3 podem inferir-se vários factos «estranhos». Começemos por notar que a fronteira (ponto C) entre temperaturas absolutas positivas e negativas *não* é o zero absoluto, mas $T = \pm \infty$! (Esta igualdade significa que $T = +\infty$ é a mesma temperatura que $T = -\infty$!) Ao contrário do que poderia parecer à primeira vista, uma temperatura infinita não implica, necessariamente, uma quantidade infinita de energia, nem sequer uma quantidade muito grande. Como se pode observar na Fig. 3, quando o sistema está a uma temperatura absoluta negativa, o seu conteúdo energético é maior do que se a sua temperatura for positiva. Ora, ao pormos em contacto térmico dois sistemas a temperaturas diferentes, o calor flui do sistema mais quente, isto é, aquele cuja temperatura é mais elevada, para o sistema mais frio, cuja temperatura é mais baixa. Concluimos, pois, que uma temperatura absoluta negativa é mais «quente» que uma temperatura absoluta positiva! É mesmo mais «quente» que $T = +\infty$! Ainda através da Fig. 3, torna-se fácil conceber que, além do «velho» zero absoluto (0^+ K) — ou seja, um estado em que todas as partículas estão no nível mais baixo —, existe um «novo» zero absoluto (0^- K) — isto é, um estado em que o nível mais elevado contém todas as

partículas. Note-se que um sistema no primeiro estado não pode ceder mais energia (é o mais baixo estado energético possível), enquanto um sistema no segundo estado não pode receber mais energia.

Do que fica dito segue-se que a escala de temperaturas, desde a mais baixa à mais alta, é 0^+ K, ..., 300 K, ..., $+\infty = -\infty$ K, ..., -300 K, ..., 0^- K. Esta situação, pouco satisfatória, resulta da escolha (arbitrária) da função para representar a temperatura; mas é facilmente superada se se usar a função $-1/T$ (muitas vezes utilizada para expandir a escala de temperaturas na vizinhança do «velho» zero absoluto). Deste modo teríamos:

T	0^+	$+\theta$	$+\infty$	$-\infty$	$-\theta$	0^-
$-1/T$	$-\infty$	$-1/\theta$	-0	$+0$	$+1/\theta$	$+\infty$

As vantagens desta representação são claras: as novas «temperaturas» positivas são maiores que as negativas, passando-se dumas para outras sem «saltos»; é mais «aceitável» que (o novo) -0 seja o mesmo que (o novo) $+0$; aos (antigos) zeros absolutos correspondem os extremos da nova escala, pelo que a distinção entre as duas temperaturas fica mais nítida e a sua inatingibilidade aparece traduzida dum modo mais imediato.

2. Temperaturas absolutas negativas e Princípios da Termodinâmica

O Primeiro Princípio, que traduz a conservação da energia, e o Princípio Zero não são afectados pela existência de temperaturas absolutas negativas.

O caso mais delicado e interessante é o do Segundo Princípio. Deve referir-se que não se pode conceber um ciclo de Carnot que opere entre uma temperatura positiva e outra negativa (ver nota da pág. 113), pelo que não é possível comparar as duas temperaturas por este processo.

Tanto a temperaturas positivas como a temperaturas negativas, o rendimento de uma

máquina de Carnot reversível é dado da forma habitual por

$$\eta = W/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \quad (5)$$

onde Q_1 e Q_2 são as quantidades de calor recebidas das fontes T_1 e T_2 (ter presente que Q_1 e Q_2 são grandezas algébricas).

Se admitirmos, por exemplo, $0 > T_1 > T_2$, será $T_2/T_1 > 1$ e $\eta < 0$: para a máquina de Carnot retirar calor ($Q_1 > 0$) da «fonte quente» (T_1) é necessário fornecer-lhe trabalho, $W = Q_1 + Q_2 = \eta Q_1 < 0$.

Para ser $W > 0$ terá de ser $Q_1 < 0$: a máquina produz trabalho quando retira calor da «fonte fria» (T_2), $Q_2 > 0$, cedendo à «fonte quente» (T_1) uma quantidade de calor menor, $Q_2 - W$.

Tendo uma máquina a trabalhar deste modo, se se fizer regressar à fonte fria uma quantidade de calor igual à que é entregue à fonte quente, obtem-se um dispositivo que opera num ciclo e cujo único efeito é extrair calor de uma fonte e realizar a mesma quantidade de trabalho. Este facto obriga a alterar o enunciado de Kelvin-Planck do Segundo Princípio, que passará a ser: É impossível construir uma máquina operando num ciclo cujo único efeito seja (i) extrair calor duma fonte a temperatura positiva e realizar igual quantidade de trabalho ou (ii) entregar uma quantidade de calor a uma fonte a temperatura negativa e receber uma quantidade igual de trabalho. Já o enunciado de Clausius se mantém (É impossível construir uma máquina operando num ciclo cujo único efeito seja transferir calor dum corpo frio para um corpo quente), bem assim como o enunciado em termos da entropia (A entropia de um sistema isolado nunca pode diminuir).

Uma vez que a passagem duma temperatura positiva para uma temperatura negativa não se faz pelo zero absoluto, o Terceiro Princípio não deve ficar prejudicado. No entanto, dada a existência de dois zeros absolutos, é conveniente a sua reformulação: É impossível, através de uma série finita de processos, baixar

a temperatura de um sistema a 0^+ K ou elevá-la a 0^- K.

3. A experiência de Pound, Purcell e Ramsey

Um tipo de sistemas com energia limitada superiormente (e número finito de níveis) são sistemas quânticos, com momento magnético resultante \mathbf{M} , na presença de um campo magnético. O vector \mathbf{M} pode estar orientado em relação ao campo num número finito e discreto de direcções, a que correspondem outros tantos estados energéticos do sistema. Tais sistemas podem ser átomos, moléculas, iões ou núcleos. Consideremos estes últimos. À semelhança dos electrões, os nucleões também possuem momentos angulares orbital e intrínseco, que dão origem a fenómenos de magnetismo nuclear. O spin nuclear resultante é caracterizado por um número quântico, I . Quando um núcleo no seu estado fundamental, ϵ_0 , possui um número quântico de spin I e momento magnético \mathbf{M} , e é colocado num campo magnético \mathbf{H} , a sua energia de interacção com o campo pode tomar $2I + 1$ valores, dados por $-\mu_0 \mathbf{H} \mathbf{M}/I$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vazio e m é o número quântico magnético nuclear, que toma valores entre $-I$ e $+I$ por saltos de uma unidade.

A inversão de população é viável (como já se disse), mas não para todo e qualquer sistema dos referidos acima — do mesmo modo que para se produzirem baixas temperaturas não se pode utilizar um material qualquer. As propriedades térmicas e magnéticas do subsistema (iónico ou nuclear) duma amostra permitem-nos levar muito abaixo de 1 K a temperatura (positiva) de toda a amostra (refrigeração por desmagnetização adiabática de uma substância paramagnética). Para se obterem temperaturas absolutas negativas, usam-se (por exemplo) as ditas propriedades dum subsistema magnético nuclear, mas apenas este — não todo o sistema — atinge temperaturas absolutas negativas.

Esta não é, porém, a única maneira de produzir tais temperaturas. Com efeito, desde o aparecimento do maser (em 1954) e, mais tarde, do laser, várias técnicas de inversão de população têm sido realizadas, recorrendo a subsistemas tais como modos de vibração-rotação de moléculas poliatômicas e spins electrónicos em presença de campos magnéticos. Em todas estas técnicas se verifica que:

— o conjunto de valores possíveis da energia do subsistema está limitado superiormente.

— a temperatura absoluta negativa *coexiste* com a temperatura, sempre positiva, da «rede» (designação genérica da parte do sistema que não pertence ao subsistema). Esta temperatura está associada à energia cinética média das partículas (átomos, moléculas, iões) do sistema, ao passo que as temperaturas negativas estão relacionadas com outros graus de liberdade. A referida coexistência não é mais extraordinária que uma lareira acesa numa sala fria!

— o subsistema obedece a determinados requisitos.

Estes requisitos, apresentados a seguir para o caso de um subsistema de spins nucleares, aplicam-se às outras técnicas (*mutatis mutandis*):

1) O subsistema magnético nuclear atinge o equilíbrio interno muito rapidamente — em cerca de $10 \mu\text{s}$ (num tempo, dito de relaxação spin-spin, τ_2) —, isto é, os spins interactuam com suficiente intensidade e rapidez, de modo que se pode considerar que há equilíbrio estatístico e atribuir uma temperatura ao subsistema.

2) A rede tem uma capacidade calorífica elevada e encontra-se a uma temperatura que pode aproximar-se da ambiente.

3) O tempo (dito de relaxação spin-rede, τ_1) necessário para o subsistema atingir o equilíbrio com a rede é suficientemente longo (pelo menos alguns minutos) para se fazerem experiências sobre o subsistema, podendo-se considerá-lo isolado durante esse tempo.

A primeira vez que se produziram temperaturas absolutas negativas foi em 1951, quando Pound, Purcell e Ramsey descobriram

que, num cristal de LiF, os núcleos dos iões de Li constituíam um subsistema que satisfazia aos requisitos atrás citados.

Na sua experiência, o cristal é colocado num campo magnético forte ($H_1 \sim 10^6$ A/m) e espera-se que seja atingido o equilíbrio térmico à temperatura ambiente (300 K). O estado fundamental, ϵ_0 , de cada núcleo divide-se em quatro níveis energéticos ($I=3/2$) — ver tabela — e os spins alinham-se parcialmente com o campo. Dado que a diferença de energia entre dois níveis consecutivos é cerca de $10^{-6} k_B T$, a população dos níveis menos energéticos é apenas ligeiramente superior à dos mais energéticos (cf. eq. (3)).

TABELA

m	energia
-3/2	$\epsilon_0 + M \mu_0 H$
-1/2	$\epsilon_0 + 1/3 M \mu_0 H$
1/2	$\epsilon_0 - 1/3 M \mu_0 H$
3/2	$\epsilon_0 - M \mu_0 H$

Esta pequena diferença de população é detectada por ressonância magnética nuclear (RMN). Nesta técnica, os núcleos são submetidos a radiação electromagnética ressonante, i.e., radiação de frequência ν_H tal que a energia dos fotões, $h \nu_H$, é igual ao espaçamento entre os níveis, que depende do campo exterior H . Alguns núcleos absorvem energia e transitam para o nível acima ($\Delta m = -1$), ao passo que outros são estimulados a emitir energia, transitando para o nível abaixo ($\Delta m = +1$). Uma vez que estes processos ocorrem com igual probabilidade, e dado que há mais núcleos nos níveis mais baixos do que nos superiores, o saldo é uma pequena absorção de energia. Esta absorção é observada num receptor (pertencente ao equipamento de RMN), cujo sinal de saída exhibe uma queda de amplitude, correspondente a uma temperatura positiva.

No passo seguinte da experiência, o cristal é retirado do campo H_1 e introduzido num solenóide cujo eixo é paralelo a um campo

$H_2 \sim 10^4$ A/m, criado por um ímã permanente. Com esta redução reversível (lenta) e adiabática do campo, o número de spins paralelos ao campo não varia (a razão das populações mantém-se) e a temperatura do subsistema decai para alguns Kelvin. Descarregando um condensador (com uma constante de tempo da ordem de 10^{-7} s) no solenóide, provoca-se uma inversão rápida (irreversível) do campo

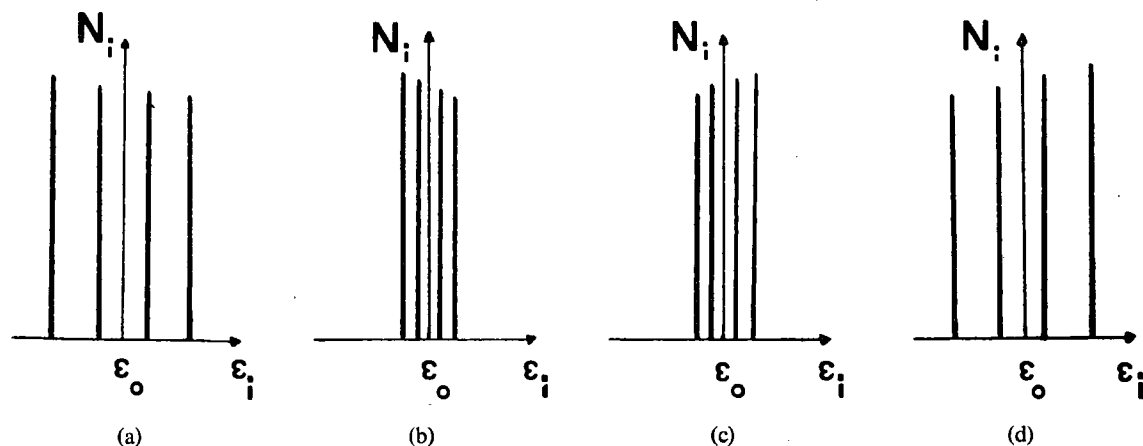


Fig. 4 - (a) $H_1 \sim 10^6$ A/m , (b) $H_2 \sim 10^4$ A/m , (c) $-H_2$, (d) $-H_1$

para $-H_2$. Nesse intervalo de tempo (10^{-7} s), os spins não conseguem acompanhar o campo, de modo que a sua distribuição pelos diferentes níveis não se altera. A energia de interação, porém, inverte o sinal e, por consequência, a população dos níveis mais energéticos passa a exceder a dos menos energéticos. A esta situação corresponde uma temperatura absoluta negativa, de cerca de -10 K.

Seguidamente, procede-se a um aumento adiabático e reversível do campo, colocando o cristal novamente no campo H_1 mas invertido, e a temperatura *baixa* para cerca de -400 K.

Finalmente, o subsistema *arrefece* por interação com a rede, descendo a temperatura de -400 K para $-\infty$ (que neste contexto é o mesmo que $+\infty$) e daí para os 300 K iniciais.

Na Fig. 4 indicam-se os espaçamentos entre os níveis e as respectivas populações nas diferentes fases da experiência.

Durante o período de dois minutos em que o subsistema nuclear está a temperaturas

absolutas negativas, o receptor do equipamento de RMN mostra um aumento do sinal de saída à frequência ν_H , indicando uma emissão «líquida» de energia.

O autor está extremamente grato aos Profs. Dr. J. Ferreira da Silva, Eduardo S. Lage e J. Moreira Araújo pelas críticas valiosíssimas ao manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

Alguns dos textos mais interessantes sobre o tema são:

- CHAMBDAL, P., «Paradoxes of Physics», Transworld Publishers Ltd, Londres, 1973.
- «Encyclopaedic Dictionary of Physics», Pergamon Press, 1961 artigos «Negative absolute temperatures» e «Nuclear magnetic resonance».
- DUGDALE, J. S., «Entropy and Low Temperature Physics» William Claves & Sons, Londres, 1966.
- PIPPARD, A. B., «Elements of Classical Thermodynamics» Cambridge University Press, 1966 (pág. 48 e seguintes).
- POWLES, J. G., «Negative Absolute Temperatures and Rotating Temperatures», Contemporary Physics 4, 338 (1963).
- RAMSEY, N. F., «Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures», Phys. Rev. 103, 20 (1956).
- ZEMANSKY, M. W., DITTMAN, R. H., «Heat and Thermodynamics», 6th ed. McGraw Hill International Book Company, 1981.

Os artigos em que Pound, Purcell e Ramsey originariamente descreveram as suas experiências foram publicados em Phys. Rev. 81 (1951), 156, 278, 279.