

Entropy of spin systems in magnet resonance phenomena

Autor(en): **Vojta, Günter**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **14 (1961)**

Heft 10: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739628>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*

ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

<http://www.e-periodica.ch>

Entropy of Spin Systems in Magnetic Resonance Phenomena

by Günter VOJTA

Theoretisch-Physikalisches Institut, Universität, Leipzig,
und Arbeitsstelle für Statistische Physik, Leipzig,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

A well-known principal difficulty in statistical thermodynamics of irreversible processes is the correct introduction of the concepts of entropy and temperature [1]. It was shown by the author [2], that for relaxing spin systems under the influence of alternating magnetic fields the "entropy" defined by Wangsness [3, 4] is physically meaningless and that therefore a principle of minimum entropy production for simple or double resonance phenomena (e.g. Overhauser effect) cannot be established without further considerations.

Often the description of a spin state by means of occupation numbers N_i of energy niveaux is sufficient (one neglects then the nondiagonal elements of the density matrix ρ , these are proportional to the amplitude of the H_1 -field). In this case the entropy for a system of N (noninteracting) spins (in Boltzmann statistics) is simply

$$S = -Nk \sum (N_i/N) \ln (N_i/N), \quad (1)$$

and the minimum entropy production principle is to be formulated by use of a master equation for $\partial N_i/\partial t$ [5] or in terms of spin temperatures [6], the spin temperature being only an occupation number parameter and no longer a thermodynamic temperature.

For spin systems with irreversible processes there is no need to change the v. Neumann equilibrium definition of entropy

$$S = -Nk Tr(\rho \ln \rho) \quad (2)$$

(compare also [1, 7]). Callen [8] stated in the language of phenomenological thermodynamics of irreversible processes, that in absence of magnetic fields the microscopic density matrix ρ itself generally minimizes the rate

of entropy production. The author shows [9] for a spin system in a stationary state, that by use of a suitably orientated coordinate system, rotating with the frequency ω of the H_1 -field, the following statements are valid:

- 1) the transformed density matrix $\tilde{\rho}$ is diagonal;
- 2) the correct calculation of the entropy according to (2) amounts to the use of (1). The entropy is the same as in the original coordinate system;
- 3) a spin temperature (as an occupation number parameter) can be defined;
- 4) the principle of minimum entropy production is valid formally.

1. The diagonalization of ρ is performed with a unitary matrix U :

$$\tilde{\rho} = U^{-1} \rho U \quad (3)$$

with (in common notation)

$$U = e^{i\varphi I_y} e^{-i(\omega t - \psi) I_z} \quad (4)$$

(I_y, I_z : Pauli spin operators). With the stationary matrix [2, 10]

$\left(\text{for } I = \frac{1}{2} \right)$

$$\rho = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{2}a_0 + \frac{1}{8}(a_0^2 + a_1 a_1^*) & a_1 e^{i\omega t} \\ a_1^* e^{-i\omega t} & 1 - \frac{1}{2}a_0 + \frac{1}{8}(a_0^2 + a_1 a_1^*) \end{pmatrix} \quad (5)$$

with $Z = 2 \left\{ 1 + \frac{1}{8}(a_0^2 + a_1 a_1^*) \right\} \approx 2$ (partition function),

$$a_0 = \frac{\gamma \hbar}{kT} \left(H_0 - \frac{\omega \gamma H_1^2 \tau^2}{n} \right) \quad (T: \text{lattice temperature}),$$

$$a_1 = \frac{\gamma \hbar H_1}{kT} \left(1 - i\omega \tau \frac{1 + i(\gamma H_0 - \omega) \tau}{n} \right),$$

$$n = 1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 \tau^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau^2,$$

$$a_1 a_1^* = \left(\frac{\gamma \hbar H_1}{kT} \right)^2 \frac{\chi'^2 + \chi''^2}{\chi_0},$$

it follows

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{Z} \sqrt{a_0^2 + a_1 a_1^*} & \sigma \\ \sigma & 1 - \frac{1}{Z} \sqrt{a_0^2 + a_1 a_1^*} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

From (3) ... (6) the angle φ between the new and the old z -axis can be calculated, and likewise the angle $\psi = \text{arc tg } (\chi''/\chi') = \text{arc tg } (v/u)$ (v : absorption, u : dispersion). The new coordinate system is inclined to the laboratory system and rotates with ω and a phase difference ψ behind the H_1 -field.

2. The entropy is, using (5) or (6),

$$\begin{aligned} S &= -NkTr(\rho ln\rho) = -NkTr(\tilde{\rho} ln\tilde{\rho}) \\ &= -Nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2Z^2} (a_0^2 + a_1 a_1^*) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

3. By writing (6) approximatively in exponential form and setting $Z \approx 2$, the spin temperature T_s is defined by

$$\frac{1}{Z} e^{-\tilde{H}/kT} = \frac{1}{Z} e^{-\gamma\hbar\sqrt{H_0^2 + H_1^2}/kT_s} \quad (8)$$

(\tilde{H} : formal Hamiltonian in the transformed coordinate system), or with $\beta_s = 1/kT_s$ by

$$\beta_s = \frac{1}{\sqrt{H_0^2 + H_1^2}} \sqrt{(H_0 - \omega\gamma H_1^2 \tau^2/n)^2 + H_1^2 (\chi'^2 + \chi''^2)/\chi_0^2}. \quad (9)$$

4. For the discussion of the entropy production see [9].

For spin systems obeying *FD*-statistics, e.g. electron spins in metals, the separation of the system entropy in lattice entropy and spin entropy in density matrix or occupation number formalism is not possible [11]. Our transformation to a rotating coordinate system is purely formal and has only the purpose of diagonalizing the density matrix, in contrary to the work of Redfield, Slichter, and others [12, 13], where an *effective* Hamiltonian is introduced and *physics in the rotating coordinate system* is studied.

1. See for example BLATT, J. M., *Progr. Theor. Phys.*, **24**, 741 (1960).
 2. VOJTA, G., *Ann. Physik*, **6**, 31 (1960). Compare LURCAT, F., *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **242**, 1686 (1956).
 3. WANGNESS, R. K., *Phys. Rev.*, **104**, 857 (1956).
 4. See also MEIJER, P. H. E., *Proc. Int. Symp. Transport Processes in Statistical Mechanics*, Brussels 1958, 319, and personal communication to the author.
 5. KLEIN, M. J., *Phys. Rev.*, **98**, 1736 (1955).
 6. VOJTA, G., Tagungsbericht Hochfrequenzspektroskopie, Leipzig 1960, p. 217-227.
 7. LANDSBERG, P. T., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **74**, 486 (1959).
 8. CALLEN, H. B., *Phys. Rev.*, **105**, 360 (1957).
 9. VOJTA, G., to be published in *Ann. Physik*.
 10. —— *Z. Naturforschg.*, **12a**, 282 (1957).
 11. FICK, E., *Z. Physik*, **157**, 407 (1960); VOJTA, G., unpublished.
 12. REDFIELD, A. G., *Phys. Rev.*, **98**, 1787 (1955); **101**, 67 (1956). SLICHTER, C. P. and W. C. HOLTON, *Phys. Rev.*, **122**, 1701 (1961).
 13. SLICHTER, C. P., *Phys. Rev.*, **99**, 1822 (1955).
-

DISCUSSION

M. Kastler. — Lässt sich die Entropie-Definition auch durchführen bei einer Sachlage, die einer negativen absoluten Temperatur des Spinsystems (Besetzungs-umkehr) entspricht?

M. Vojta. — Ja in genau der gleichen Weise wie für eine positive absolute Temperatur des Spinsystems.