

I Primeira Lei : A energia é conservada

(i) Suponhamos que é feito trabalho dW sobre um sistema fechado e simultaneamente introduzimos calor dQ no mesmo sistema, mantendo sempre o equilíbrio termodinâmico (pequência de processos quase-estáticos). A primeira lei afirma que a mudança (infinitesimal) de energia interna do sistema é dada por

$$dU = dW + dQ,$$

isto é o 'calor' é uma forma de energia. Com as nossas definições:

$$dU = TdS - pdV$$

(ii) Se o trabalho for feito em forma adiabática (isentrópica), tal que preserve os números quânticos internos (isto é, o número de configurações acessíveis permanece constante), então $dS = 0$ e $dQ = 0$, e

$$dU = dW = -pdV.$$

Podemos ter outras variáveis que realizam trabalho, como campo elétrico e campo magnético. Para o caso do campo magnético \vec{B} :

$dU = -\vec{B} \cdot d\vec{M}$, onde \vec{M} é a magnetização do sistema.

(iii) Se introduzirmos calor através das paredes do sistema, sem mudar o volume, magnetização, número de partículas, etc.,
 $dW = 0$ e

$$dU = dQ = TdS \quad (\text{válido só para processos quase-estáticos})$$

Esta relação define a temperatura absoluta como:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N, M, \dots}$$

II Segunda lei: Em equilíbrio, a entropia é maximizada

(i) Na forma mais simples, a Segunda Lei afirma que o equilíbrio termodinâmico corresponde a uma probabilidade maximal. A aproximação ao equilíbrio é caracterizada por uma entropia que cresce monotonicamente até o valor assintótico que corresponde ao equilíbrio. Esta situação define um processo irreversível ($dS > 0$). Para um processo reversível com $dW = 0$, a entropia permanece constante e $dS = 0$.

(ii) Quando dois sistemas fechados são colocados em contato térmico, o calor flui do mais quente para o mais frio até que as temperaturas fiquem iguais

▶ Ex. Fazer a demonstração

(iii) Se permitirmos o fluxo de partículas entre dois sistemas em contato, para pressão e temperatura iguais, o fluxo de partículas μ da desde o sistema com maior potencial químico para o de menor, até que os potenciais químicos se igualem

▶ Ex. Fazer a demonstração

III Terceira Lei (Nernst, 1905): $S/N \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$

Em equilíbrio, a entropia aumenta com o aumento da energia total: espera-se que seja um mínimo para o estado de mais baixa energia, isto é o estado fundamental a $T=0$. A Terceira Lei afirma que não é apenas um mínimo, mas que ela anula-se para $T \rightarrow 0$. Isto pode ser demonstrado rigorosamente se o estado fundamental é único (não degenerado). No ensemble canônico temos:

$$S = -k_B \sum_i w_i \ln w_i$$

com $w_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathcal{Z}}$

Para $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} -k_B \ln |\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle|, \text{ com } \frac{S}{k_B} = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

Obtemos: $S = 0$.

Percebemos que a Terceira Lei tem caráter puramente quântico.

Se o estado fundamental for degenerado, digamos de ordem g , a entropia a temperatura nula é

$$S = k_B \ln g$$

A III lei pode ser pensada em termos da entropia específica (por partícula) no limite termodinâmico:

$$s \equiv \frac{S}{N} = \frac{1}{N} k_B \ln g \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

§ Potenciais Termodinâmicos : Caracterizações do equilíbrio

H. Callen, "Thermodynamics", 2a. Edição, Cap. 5, 6

Os dois seguintes princípios são equivalentes:

Princípio da Entropia Máxima: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno (sem restrições) é tal que maximiza a entropia para um dado valor da energia interna total (2ª Lei).

Princípio da Energia Mínima: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno (sem restrições) é tal que minimiza a energia interna para um dado valor da entropia total.

Os dois princípios equivalentes do problema variacional condicionado são análogos ao caso do problema isoperimétrico ("Problema da Rainha Dido"): o círculo pode ser considerado como a figura que maximiza a área para um dado perímetro, ou equivalentemente como a figura que minimiza o perímetro para uma dada área.

Demonstração

Supomos verdadeiro o Princípio de Máxima Entropia. Variamos um parâmetro X (extensivo) da representação entrópica:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}^{(0)} = 0, \quad \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}^{(0)} < 0$$

equilíbrio

condição de máximo

Chamamos p a derivada $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_S$ (uma "pressão" generalizada)

$$p \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_u}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x} \Rightarrow -T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_u^{(0)} = 0 = p^{(0)}$$

(cond. de equilíbrio)

com $\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x = \frac{1}{T}$ (def. de temperatura absoluta).

Portanto

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_S^{(0)} = 0 \quad \text{e } u \text{ é um extremo.}$$

Precisamos agora estudar o sinal da 2ª derivada $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_S$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_S \quad \text{Considerar } p = p(u, x)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_S = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_u \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_S$$

$$= p \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_u \quad \text{para } p=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_S \Big|_{p=0} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_u = \frac{\partial}{\partial x} \left[- \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_u}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x} \right]_u$$

$$= - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_u}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x} + \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_u \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_x\right)_u$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S^{(0)} - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U^{(0)} > 0, \text{ para } \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U^{(0)} = 0$$

$$\text{e } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U^{(0)} < 0.$$

Portanto:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S^{(0)} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S^{(0)} > 0$$

e U é um mínimo. É claro que esta equivalência é relevante para o caso do ensemble microcanônico (que trata sistemas isolados).

Para sistemas em contato com um reservatório térmico de temperatura T^R temos o seguinte princípio minimal:

Princípio da Energia Livre (de Helmholtz) mínima:

O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno (que não tem restrições) em um sistema em contato térmico com um reservatório de temperatura T^R , minimiza a energia livre F para toda a variedade de estados com $T = T^R$.

É claro que este princípio é relevante para o ensemble canônico.

Princípio mínimo geral para um potencial termodinâmico Φ

Na representação da energia interna:

$$U = U(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots)$$

$$dU = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i} dX_i, \quad P_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i}$$

Passamos para um potencial Φ de representação mista por:

$$\Phi(P_1, P_2, P_3, \dots, X_i, \dots) = U - P_1 X_1 - P_2 X_2 - P_3 X_3 \dots$$

Princípio minimal:

O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro (sem vínculos) num sistema em contato com um conjunto de reservatórios (com parâmetros intensivos $P_1^r, P_2^r, P_3^r, \dots$) minimiza o potencial termodinâmico

$$\Phi = \Phi(P_1, P_2, P_3, \dots, X_i, \dots)$$

para valores constantes de P_1, P_2, P_3, \dots (e iguais aos valores $P_1^r, P_2^r, P_3^r, \dots$ dos reservatórios).

§ Relações de Maxwell para os potenciais termodinâmicos

Consideramos primeiro o caso da energia interna como função de estado das variáveis extensivas:

$$U = U(S, V, \bar{N}, \dots, X, \dots)$$

As variáveis intensivas são obtidas por derivação:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \bar{N}, \dots, X, \dots}, \quad p \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \bar{N}, \dots}$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}}\right)_{S, V, \dots, X, \dots}, \quad \dots, \quad \gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S, V, \bar{N}, \dots}, \quad \dots,$$

de forma que:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu d\bar{N} + \dots + \gamma dX + \dots \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots} dX_i \end{aligned}$$

é uma 'diferencial perfeita'. Equivalentemente, a integração de dU no espaço dos parâmetros termodinâmicos não depende da trajetória. Esta propriedade se expressa por:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_2 \partial X_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial X_1 \partial X_2}, \quad (*)$$

isto é o rotacional generalizado de ∇U é nulo.

As relações (*) fornecem relações não triviais entre as derivadas dos parâmetros intensivos:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_2 \partial X_1} = \frac{\partial X_1}{\partial X_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial X_1 \partial X_2} = \frac{\partial X_2}{\partial X_1} \quad (\text{Maxwell}).$$

Exemplo de relações de Maxwell para U:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, \bar{N}, \dots} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, \bar{N}, \dots}$$

O que temos discutido para U também é válido para os outros potenciais termodinâmicos. No caso da energia livre de Helmholtz F, temos:

$$dF = -SdT - pdV + \mu d\bar{N} + \dots$$

e uma relação de Maxwell é dada por:

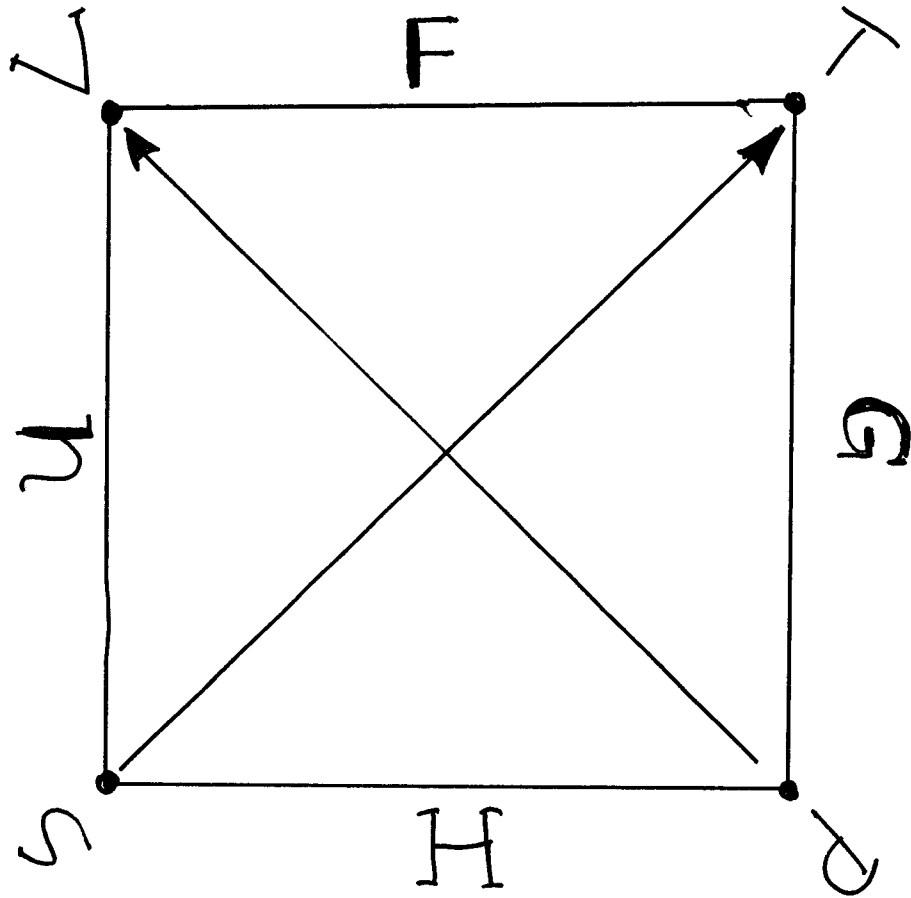
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \bar{N}, \dots} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \bar{N}, \dots}$$

Uma regra mnemônica foi criada por Born e Tisza e está ilustrada na página seguinte. Para completar o diagrama, precisamos definir outro potencial termodinâmico:

• Def. Entalpia H

$$H(S, P, \bar{N}, \dots) = U + PV$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu d\bar{N} + \dots$$



Max Born (1928) László Tisza

“ Valid Facts and Theoretical Understanding
to Generate Solutions to Hard Problems ”

§ Coefficientes termodinâmicos

Algumas derivadas parciais têm importância operacional: São chamadas de coeficientes termodinâmicos. Damos abaixo a definição de alguns deles:

- ▶ Def. Coeficiente de expansão térmica, α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- ▶ Def. Coeficiente de compressibilidade isotérmica, κ_T

$$\kappa_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

- ▶ Def. Coeficiente de compressibilidade adiabática, κ_S

$$\kappa_S \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

- ▶ Def. Capacidade calorífica a $V = \text{cte}$, C_V

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- ▶ Def. Capacidade calorífica a $P = \text{cte}$, C_P

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

§ Teorema de Gibbs para a distribuição canônica

65

Os postulados para obter as distribuições microcanônica e canônica não são independentes, mas satisfazem o Teorema de Gibbs:

"Seja um sistema 'grande' que está distribuído segundo o ensemble microcanônico (infinitos graus de liberdade). Uma pequena parte do sistema se distribui canonicamente".

A combinação do sistema mais o reservatório térmico pode ser considerada como fechada e isolada e possui muito mais graus de liberdade que o sistema 'pequeno' considerado. Supondo uma distribuição microcanônica para o sistema combinado, então o sistema em contato com o reservatório está distribuído canonicamente.

As interações entre os sistemas são proporcionais à superfície do sistema 'pequeno' e podem ser negligenciadas no limite de volume infinito do reservatório. Então o Hamiltoniano total é

$$H = H_1 + H_2$$

↳ sistema ↳ Reservatório

Seja $\mathcal{D}(E)$ a densidade de estados do reservatório e seja E a energia do sistema composto

$$E = E' + E_n,$$

onde E_n é a energia de um estado quântico de H_1 . Seja $p(n)$ a probabilidade de termos efetivamente o estado quântico n realizado, que é proporcional ao número de estados microscópicos acessíveis.

Negligenciando os termos de interação (o que é válido no limite termodinâmico), os estados do sistema composto são fatorados como

$$|n_s, k_r\rangle \equiv |n_s\rangle |k_r\rangle,$$

onde $|n_s\rangle$ são os autoestados de \mathcal{H}_1 , com espectro discreto, e $|k_r\rangle$ são os autoestados do 'reservatório', com hamiltoniano \mathcal{H}_2 e espectro contínuo (ou quase-contínuo). A densidade de estados $\mathcal{D}^{(n)}(E)$ do reservatório não será muito diferente da densidade de estados do sistema completo. Se chamarmos de \vec{x} as coordenadas de S e \vec{y} as coordenadas de R ('S' por 'sistema' e 'R' por 'reservatório'), podemos escrever os estados na representação de coordenadas:

$$\langle x y | n_s k_r \rangle = \langle x | n_s \rangle \langle y | k_r \rangle.$$

Seja ρ o operador densidade do sistema completo. Se ele estiver isolado, estará distribuído segundo o ensemble microcanônico. Escrevemos:

$$\rho = \sum_{E < E' + E_m < E + \delta E} \frac{1}{W} |n_s k_r\rangle \langle n_s k_r|,$$

onde W é o número total de estados com energia no intervalo $[E, E + \delta E]$ (distribuição microcanônica).

Na representação de coordenadas, temos:

$$\begin{aligned} \rho(x y, x' y') &= \sum'_{n, k} \frac{1}{W} \langle x y | n_s k_r \rangle \langle n_s k_r | x' y' \rangle \\ &= \sum'_{n, k} \frac{1}{W} \langle x | n_s \rangle \langle y | k_r \rangle \langle x' | n_s \rangle^* \langle y' | k_r \rangle^*, \end{aligned}$$

onde Σ' significa soma sobre os estados com

$$E < E' + E_m < E + \delta E.$$

Temos obter a matriz densidade reduzida para o sistema S, tomando um traço parcial sobre as variáveis do reservatório:

$$\begin{aligned} \rho_S(x, x') &\equiv \text{Tr}_R \rho = \int dy \sum'_{n_s, k_r} \frac{1}{W} \langle x | n_s \rangle \langle x' | n_s \rangle^* \times \\ &\quad \times \langle y | k_r \rangle \langle y | k_r \rangle^* \\ &= \sum'_{n_s, k_r} \frac{1}{W} \langle x | n_s \rangle \langle x' | n_s \rangle^* \underbrace{\left(\int dy |\langle y | k_r \rangle|^2 \right)}_1, \end{aligned}$$

supondo todos os estados devidamente normalizados.

Assim, $\rho_S(x, x')$ pode ser escrita como:

$$\rho_S(x, x') = \sum_{n_s} p_m \langle x | n_s \rangle \langle n_s | x' \rangle,$$

com as probabilidades p_m dadas por:

$$p_m = \frac{1}{W} \left(\sum'_{k_r} 1 \right),$$

onde $E - E_m < E' < E - E_m + \delta E$. Devemos somar sobre todos os estados do reservatório, nesse intervalo de energia. Esse número é dado justamente pela distribuição micro-canônica do reservatório:

$$W p_m = \Gamma^{(n)}(E - E_m) = D(E - E_m) \delta E$$

Supomos que a densidade de estados $\mathcal{D}^{(n)}$ do reservatório não é diferente da densidade de estados do sistema completo:

$$W p_m = \Gamma^{(n)}(E - E_m) \approx \Gamma(E - E_m)$$

Para o ensemble microcanônico, temos as relações fundamentais:

$$S = k_B \ln \Gamma(E) \iff \Gamma(E) = \exp(S/k_B).$$

Portanto:

$$W p_m = \Gamma(E - E_m) = \exp\left\{\frac{1}{k_B} S(E - E_m)\right\},$$

sendo $(E_m/E) \ll 1$, podemos expandir em série de Taylor a entropia:

$$W p_m = \exp\left\{\frac{1}{k_B} S(E - E_m)\right\}$$

$$= \exp\left\{\frac{1}{k_B} \left[S(E) - E_m \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E_m=0} + \frac{1}{2} E_m^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E_m=0} + \dots \right]\right\}$$

$$= \exp\left\{\frac{S(E)}{k_B}\right\} \times \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \times \exp\left\{\frac{E_m^2}{2k_B} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E_m=0}\right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \dots \right\},$$

onde temos usado a definição de temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}.$$

Precisamos analisar a primeira correção dada por $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)$:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right) = -\frac{1}{T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)}$$

Supondo o volume constante:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \equiv C_V,$$

é a Capacidade calórica. Notamos que esta é uma grandeza extensiva. A correção é dada por:

$$\exp\left\{ \frac{E_m^2}{2k_B} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \right\} = \exp\left\{ -\frac{E_m}{k_B T} \left(\frac{E_m}{C_V T} \right) \right\}.$$

No limite termodinâmico, $\frac{E_m}{TC_V} \rightarrow 0$ e essa correção pode ser ignorada. Obtemos:

$$p_m = \frac{1}{Z} e^{-E_m/k_B T},$$

onde Z é uma constante de normalização.

Obtemos assim, para o sistema S , uma distribuição canônica, onde a temperatura T é fixada pelo reservatório. Desta maneira, podemos identificar o parâmetro β que aparece no tratamento variacional:

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}.$$

Um teorema análogo pode ser demonstrado para a distribuição Grande Canônica, onde uma parte pequena do sistema troca energia e partículas com o resto, que funciona como reservatório térmico e de partículas. O reservatório, neste caso, fixa a temperatura e o potencial químico. As equações de conservação de energia e partículas são:

$$E = E' + E_m,$$

$$N = N' + N_i,$$

onde o sistema está em um estado quântico caracterizado por energia E_m e número de partículas N_i .

§ Propriedades da distribuição canônica

1. O Teorema de Gibbs mostra que as distribuições canônica e microcanônica não são independentes. Para o ensemble microcanônico, a grandeza fundamental é a densidade de estado. A função partição $Z(\beta)$ do ensemble canônico, claramente está vinculada à densidade de estados por:

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \int_{E_0^-}^{\infty} dE e^{-\beta E} \mathcal{D}(E),$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental e $E_0^- = E_0 - \delta$, com $(\delta/E_0) \ll 1$. Sempre podemos escolher a escala das energias, para termos $E_0 \equiv 0$.

2. A densidade de estados $\mathcal{D}(E)$ está vinculada à distribuição microcanônica por $\Gamma(E) = \mathcal{D}(E)\delta E$, com

$$S = k_B \ln \Gamma(E), \quad \text{onde}$$

$$\Gamma(E) = \int_E^{E+\delta E} dE' \mathcal{D}(E') : \# \text{ de microestados acessíveis no intervalo } (E, E+\delta E)$$

3. Propriedades da densidade de estados:

$$\mathcal{D}(E) \geq 0, \quad \lim_{E \rightarrow \infty} \mathcal{D}(E) e^{-\alpha E} = 0, \quad (\alpha > 0)$$

Esta 2ª propriedade permite definir sua transformada de Laplace (eq. (*)) para a função partição. Significa que não pode crescer de forma exponencial com a energia.

4. A fórmula (*) pode ser continuada analiticamente para o plano complexo β .

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} dE e^{-\beta E} \mathcal{D}(E).$$

Ela converge para $\text{Re } \beta > 0$ (se β for real, para $\beta > 0$).

5. Para $\beta > 0$, temos a desigualdade:

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Z}(\beta) > 0$$

Dem. Temos $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}$

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Z} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right) = -\left(-k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}\right) = k_B T^2 C_V > 0$$

6. Teorema de convolução:

Para um sistema composto $S_1 + S_2$, temos:

$$\mathcal{Z}_T(\beta) = \mathcal{Z}_1(\beta) \cdot \mathcal{Z}_2(\beta).$$

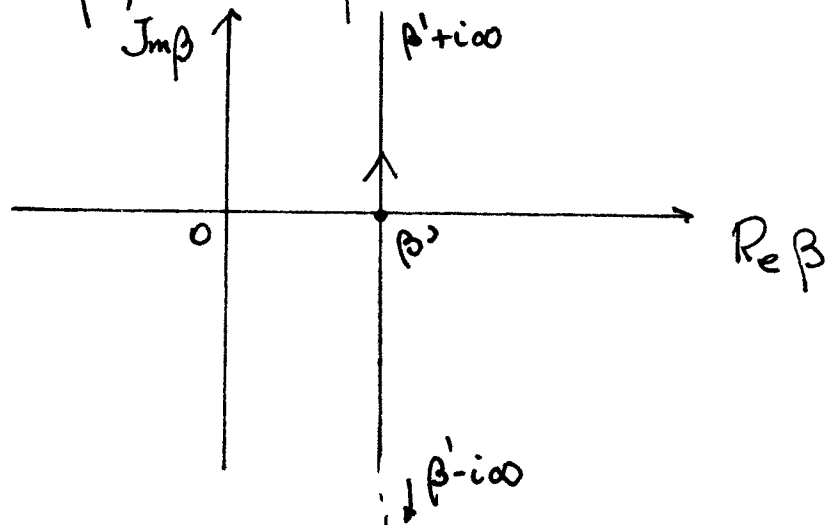
Convolução: as transformadas de Laplace se multiplicam

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_T(E) &= \int dE' \mathcal{D}_1(E') \mathcal{D}_2(E-E') \\ &= \int dE'' \mathcal{D}_1(E-E'') \mathcal{D}_2(E'') \end{aligned}$$

7. A densidade de estados $\mathcal{D}(E)$ é obtida como a inversa da Transformada de Laplace:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta \mathcal{Z}(\beta) e^{\beta E} \quad (\beta' > 0) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' \mathcal{Z}(\beta'+i\beta'') e^{(\beta'+i\beta'')E}, \end{aligned}$$

onde a integração é realizada numa trajetória do plano complexo β , com $\text{Re}\beta > 0$:



Dem.

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \mathcal{Z}(\beta) e^{\beta E} \quad (\beta' > 0)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \sum_m \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta(E - E_m)}$$

Usar transformação de variável $\beta = i\xi$ e tomar limite $\beta' \rightarrow 0^+$

$$\mathcal{D}(E) = \sum_m \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{i\xi(E - E_m)}$$

$$= \sum_m \delta(E - E_m) \rightarrow \text{densidade de estados}$$

$$\Gamma(E) = \int_E^{E+\delta E} dE' \mathcal{D}(E') = \sum_m \int_E^{E+\delta E} dE' \delta(E' - E_m)$$

$$= \sum_{(E, E+\delta E)} \cdot 1 = (\# \text{ de estados em } [E, E+\delta E])$$

8. Método do ponto de sela ('steepest descent')

71

(método de Fowler-Darwin; Huang, 2ª Ed. Cap. 9)

É um método aproximado que fornece uma estimativa assintótica da função partição no limite termodinâmico ($\bar{N} \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$).

Se o sistema considerado possui um número muito grande de partículas ($N \rightarrow \infty$) e se o volume for de tamanho macroscópico ($V \rightarrow \infty$), a função partição se comportará como

$$\mathcal{Z}(\beta) \sim e^{\bar{N}\phi(\beta)} \quad \text{ou} \quad \mathcal{Z}(\beta) \sim e^{V\psi(\beta)}$$

Escrevemos:

$$\mathcal{Z}(\beta) e^{\beta E} = e^{f(\beta)} = \exp \left\{ \beta E + \ln \mathcal{Z} \right\}.$$

Procuramos um ponto estacionário de $f(\beta)$:

$$f(\beta) = f(\beta_0) + f'(\beta_0)(\beta - \beta_0) + \frac{1}{2} f''(\beta_0)(\beta - \beta_0)^2 + \dots$$

Seja um ponto $\beta = \beta^*$ que satisfaz:

$$f'(\beta^*) = 0 = \left(E + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_{\beta = \beta^*}$$

Na vizinhança de β^* , a expansão acima fica:

$$f(\beta) \approx f(\beta^*) + \frac{1}{2} f''(\beta^*)(\beta - \beta^*)^2 + \dots$$

A trajetória no plano complexo é deformada para passar pelo ponto estacionário β^* :

$$\left[\beta^* - i\infty, \beta^* + i\infty \right]$$

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta^* - i\infty}^{\beta^* + i\infty} d\beta \exp \left[f(\beta^*) + \frac{1}{2} f''(\beta^*) (\beta - \beta^*)^2 + \dots \right] \quad 72$$

com $f''(\beta^*) = \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \bar{Z} \right)_{\beta = \beta^*} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \bar{Z}(\beta^*) > 0$

$$\left(= k_B T^2 C_V \right)_{\beta^*}$$

Usar variável real ξ : $i\xi = \beta - \beta^*$

$$\mathcal{D}(E) \approx \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} i d\xi e^{f(\beta^*)} \exp \left\{ -\frac{1}{2} f''(\beta^*) \xi^2 + \dots \right\}$$

$$\approx \frac{1}{2\pi} e^{f(\beta^*)} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp \left\{ -\frac{1}{2} f''(\beta^*) \xi^2 + \dots \right\}$$

a primeira integral é gaussiana. Como

$$f''(\beta^*) = \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \bar{Z} \right)_{\beta = \beta^*} \sim C_V \xrightarrow{N, V \rightarrow \infty} \infty$$

o integrando tem máximo muito agudo em $\xi = 0$.
Este pico domina a integração:

$$\mathcal{D}(E) \approx \exp \left\{ \beta^* E + \ln \bar{Z}(\beta^*) \right\} \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} f''(\beta^*) \xi^2} \quad [1+\dots]$$

$$\mathcal{D}(E) \approx \exp\{\beta^* E + \ln \bar{Z}(\beta^*)\} \times \left\{ 2\pi \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{Z}(\beta)}{\partial \beta^2} \right)_{\beta^*} \right\}^{-1/2} \{1 + \dots\}$$

assim:

$$\ln \mathcal{D}(E) \approx \ln \bar{Z}(\beta^*) + \beta^* E + \left[-\frac{1}{2} \ln \left\{ 2\pi \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{Z}(\beta)}{\partial \beta^2} \right)_{\beta^*} \right\} \right]$$

Agora temos: $\ln \bar{Z}(\beta^*) + \beta^* E \sim o(\bar{N})$ ou $o(V)$,

enquanto que

$$\ln \left\{ 2\pi \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{Z}(\beta)}{\partial \beta^2} \right)_{\beta^*} \right\} \sim o \ln(N) \text{ ou } o \ln(V)$$

No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ (com N/V constante), o segundo termo pode ser negligenciado.

Resultado: Para $\bar{N} \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ obtemos uma estimativa assintótica da densidade de estados por

$$\ln \mathcal{D}(E) \approx \ln \bar{Z}(\beta^*) + \beta^* \bar{E},$$

onde β^* é determinado pela equação:

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{Z}(\beta)}{\partial \beta} \right)_{\beta=\beta^*} = -\bar{E} = -U$$

- Exemplo importante: Sistema de N spins $\frac{1}{2}$ (sem interação)

Hamiltoniano de um spin: $\mathcal{H} = \omega S_z$ com autovalores: $\frac{\hbar\omega}{2}$ e $-\frac{\hbar\omega}{2}$

Seja \mathcal{Z} a função de partição por spin e \mathcal{Z}_N a função de partição do sistema de N spins (não interagentes). Temos:

$$\mathcal{Z}(\beta) = e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \quad \text{e} \quad \mathcal{Z}_N(\beta) = \left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right)^N$$

Seja $z \equiv e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$, $z^{-1} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \left(z + \frac{1}{z} \right)^N = \sum_{M=0}^N \binom{N}{M} z^M \left(\frac{1}{z} \right)^{N-M}$$

Usando a expansão do binômio de Newton. Assim, o termo com

$$\begin{aligned} z^M \left(\frac{1}{z} \right)^{N-M} &= \exp\left\{ \beta \left[-M \frac{\hbar\omega}{2} + (N-M) \frac{\hbar\omega}{2} \right] \right\} \\ &= \exp\left\{ -\beta \left[M \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2} \right] \right\} = \exp(-\beta E(M, N)) \end{aligned}$$

representa o peso de um estado com energia

$$E(M; N) = M \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad M = 0, 1, \dots, N,$$

que representa a energia de uma configuração de N spins, com M spins apontando para cima (\uparrow) e $(N-M)$ apontando para baixo (\downarrow). Daqui obtemos de imediato a

densidade de estados:

$$\mathcal{Q}(E) = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} \delta(E - E(M;N)),$$

onde $\frac{N!}{M!(N-M)!} \equiv W_M$ é o número de configurações 'microscópicas' com a mesma energia $E(M;N)$. Assim, se termos $\delta E \gtrsim \hbar\omega$,

$$\Gamma(E_M) = \int_{E_M - \delta E/2}^{E_M + \delta E/2} dE' \mathcal{Q}(E') = \frac{N!}{M!(N-M)!} = W_M$$

Para o ensemble microcanônico, a entropia da configuração é dada por:

$$S = k_B \ln \Gamma(E_M) = k_B \ln \left\{ \frac{N!}{M!(N-M)!} \right\},$$

e usando a aproximação de Stirling, para $N \rightarrow \infty$

$$S \approx k_B \left\{ N \ln N - M \ln M - (N-M) \ln (N-M) \right\},$$

com $E = M\hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2}$.

Esta última relação permite escrever a entropia S em função da energia E e assim obter todas as relações termodinâmicas para o ensemble microcanônico.

► Problema. Fazer isso como exercício.

Aqui queremos proceder de maneira diferente, usando o método do 'ponto de sela' com

$$Z_N(\beta) = \left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} + e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \right)^N = 2^N \cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right).$$

A relação entre a energia E e a temperatura é determinada pela condição estacionária:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(\beta) \right) = - \frac{1}{Z_N(\beta)} \frac{\partial Z_N(\beta)}{\partial \beta} \\ &= - \frac{1}{\left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} + e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \right)^N} N \left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} + e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \right)^{N-1} \times \\ &\quad \times \left(-\frac{\hbar \omega}{2} e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} + \frac{\hbar \omega}{2} e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \right) \\ &= - N \left(\frac{\hbar \omega}{2} \right) \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} + e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} \end{aligned}$$

ou

$$\boxed{\bar{E} = - N \left(\frac{\hbar \omega}{2} \right) \tanh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \quad (*)$$

Esta relação pode ser invertida para

$$\begin{aligned} \beta &= - \frac{2}{\hbar \omega} \tanh^{-1} \left\{ \frac{2}{\hbar \omega} \left(\frac{E}{N} \right) \right\} \\ &= - \frac{2}{\hbar \omega} \cdot \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1 + \frac{2E}{N\hbar\omega}}{1 - \frac{2E}{N\hbar\omega}} \right\} \end{aligned}$$

Enquanto que a entropia fica dada (exceto por uma constante):

$$S = k_B \ln \Omega(E) \approx k_B \left\{ \ln Z(\beta) + \beta \bar{E} \right\}$$

$$\ln Z(\beta) = N \ln 2 + N \ln \cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)$$

Usar a identidade: $\cosh x = \frac{1}{\sqrt{1 - \tanh^2 x}}$

$$\ln Z(\beta) = N \ln 2 - \frac{N}{2} \ln \left(1 - \left(\frac{2E}{N \hbar \omega} \right)^2 \right)$$

Finalmente:

$$S = k_B \left[N \ln 2 - \frac{N}{2} \ln \left\{ 1 - \left(\frac{2E}{N \hbar \omega} \right)^2 \right\} + \frac{\bar{E}}{\hbar \omega} \ln \left\{ \frac{1 - 2E/N \hbar \omega}{1 + 2E/N \hbar \omega} \right\} \right] \quad (**)$$

- Ex: Mostre que obtemos esta mesma expressão quando feita a aproximação de Stirling no ensemble microcanônico. Obtenha também a entropia a partir da energia livre F e compare. Discuta a equivalência entre os ensembles (canônico e microcanônico).

Este sistema magnético tem propriedades bastante peculiares.

Primeiro observamos que o espectro é finito e simétrico para energias positivas e negativas. Os fatores peso também são simétricos porque:

$$\binom{N}{M} = \binom{N}{N-M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

Analisamos o comportamento da entropia (***) em função da energia para várias temperaturas:

- (i) limite de temperatura nula, $T \rightarrow 0^+$, $\beta \rightarrow +\infty$.
A relação (*) fornece:

$$E \rightarrow -N \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) = E_0, \text{ energia do estado fundamental.}$$

Definimos a variável:

$$x \equiv \frac{2\bar{E}}{N\hbar\omega}$$

e para $\beta \rightarrow +\infty$, temos $x \rightarrow -1$

$$S = Nk_B \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1-x^2) + \frac{x}{2} \ln \left(\frac{1-x}{1+x} \right) \right\}$$

e para $x \approx -1$

$$S \approx Nk_B \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2 \right\} = 0$$

Obtemos entropia nula (o estado fundamental é único), de acordo com a 3ª Lei da Termodinâmica.

- (ii) Quando a temperatura aumenta, a entropia cresce até atingir seu máximo valor a temperatura infinita:

$$T \rightarrow +\infty, \beta \rightarrow 0^+, E \rightarrow 0 = \bar{E}(N/2; N)$$

O estado $E(N/2; N) = 0$ é o estado que tem a maior população:

$$\binom{N}{N/2} \sim 2^N,$$

e a entropia atinge o limite ($x \rightarrow 0$)

$$S = \frac{S}{Nk_B} = \ln 2 \quad (\text{ver gráfico na próxima página})$$

(iii) Curiosamente, o limite anterior pode ser obtido com temperatura negativa muito grande, $T \rightarrow -\infty$, $\beta \rightarrow 0^-$, pois a função partição é invariante pela troca:

$$\beta \rightarrow -\beta \Rightarrow Z_N(\beta) = Z_N(-\beta)$$

Isso, porque o espectro é finito e simétrico para energias positivas e negativas (não temos problemas de convergência que poderiam aparecer no caso de espectros infinitos). Aqui também temos

$$S = \frac{S}{Nk_B} \xrightarrow{T \rightarrow -\infty} \ln 2$$

A partir do máximo e para energia $x > 0$, a entropia decresce com o aumento da energia! Segundo a nossa definição de temperatura:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E},$$

isso significa temperaturas negativas!

In[7]:=

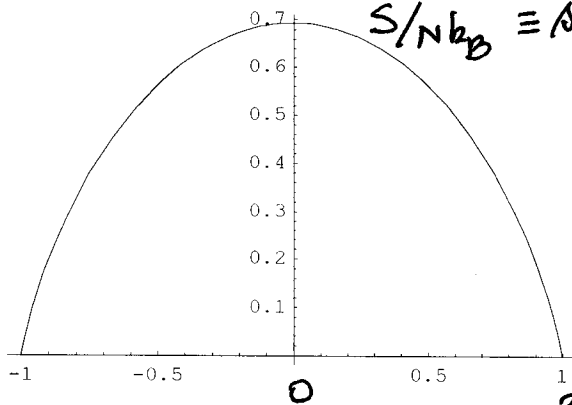
(* Entropia de um paramagneto de spin 1/2*)

$$s[x_] = \text{Log}[2] - \frac{1}{2} \text{Log}[1 - x^2] + \frac{x}{2} \text{Log}\left[\frac{1-x}{1+x}\right]$$

$$\text{Out}[7]= \text{Log}[2] + \frac{1}{2} x \text{Log}\left[\frac{1-x}{1+x}\right] - \frac{1}{2} \text{Log}[1 - x^2]$$

In[10]:=

Plot[s[x], {x, -1.0, 1.0}]



Out[10]= - Graphics -

In[11]:=

(* Maximo da entropia em Log[2] *)

N[Log[2]]

Out[11]= 0.693147

(iv) Para $x > 0$, a entropia decresce monotonamente com a energia e a temperatura aumenta de $-\infty$ até valores negativos finitos. No limite $T \rightarrow 0^-$, a energia atinge o máximo valor $x=1$ e a entropia é outra vez nula (porque o estado de mais alta energia também é único).

Notamos que em toda a região de 'temperatura negativa', o sistema está magnetizado em sentido contrário ao campo magnético. As 'temperaturas negativas' podem ser consideradas como estando 'acima de temperatura infinita'. De acordo com essa consideração, quando um sistema de temperatura negativa for posto em contato com um outro de temperatura positiva, esperamos que a energia passe do primeiro para o segundo (isto acontece em experiência com sistemas magnéticos, ver E.M. Purcell e R.V. Pound, Phys. Rev. 81, 279 (1951))

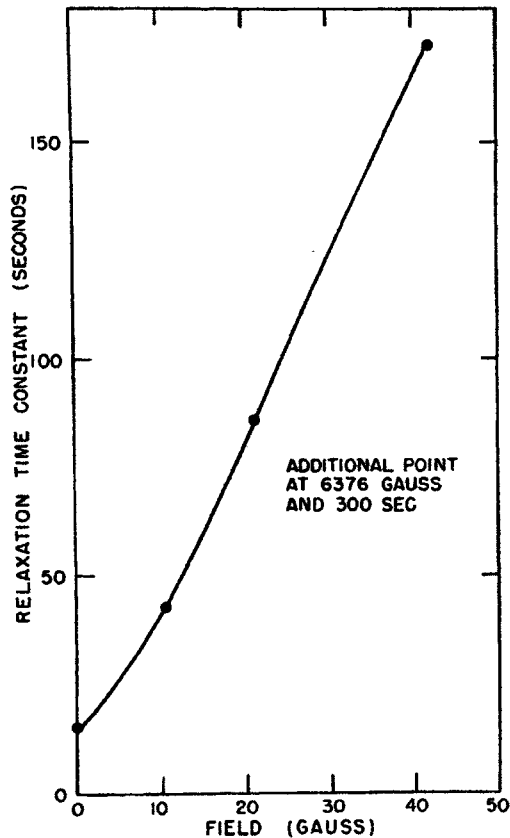


FIG. 2. Relaxation time constant as a function of magnetic field for Li^7 in LiF .

concerned and the reduction in the energy of the photons emitted and absorbed.

Therefore, when one of us (R.V.P.)² discovered the long relaxation time of a pure single crystal of LiF , it was suggested by the other (N.F.R.) that such long relaxation times make possible a new nuclear magnetic resonance technique which would have high sensitivity at low frequencies of the oscillating magnetic field. With the new method, the crystal is removed from a strong magnetic field for a time short compared to the relaxation time of the crystal in the absence of a strong field (15 sec for LiF) and during this short time is placed in a weak audiofrequency magnetic field. For one isotope of the crystal, the ratio of the nuclear magnetization immediately before and immediately after the removal from the strong field is measured³ with a radiofrequency spectrometer. This ratio is then observed as a function of the frequency of the audio-oscillator. The dependence of this ratio on the audio-oscillator frequency presumably arises from resonant heating of the nuclear spin system to a temperature above the low value attained by adiabatic demagnetization when the crystal is removed from the strong magnetic field.

In this way the audiofrequency spectrum of LiF was studied between 20 and 200,000 cycles/sec with the strong field (6376 gauss) observations being of the Li^7 resonance. With audiofrequency magnetic fields of about 0.2 gauss, it was found that resonant heating did not take place below 100 cycles but did occur continuously and completely at frequencies between 1000 cycles and 200,000 cycles. However, when the amplitude of the audiofrequency field was reduced to 0.018 gauss applied for 3 sec, a nuclear audiofrequency spectrum was observed which possessed a broad maximum centered at 50 kc and with a width at half

maximum of about 45 kc as shown in the lowest curve in Fig. 1. The first practical application of the 50 kc audiofrequency spectrum of LiF was its indication that the magnetic field reversal in the negative temperature experiments described in an accompanying paper³ must be accomplished in a time short compared to $1/50$ of a msec.

The effect of an external fixed magnetic field on the audiofrequency spectrum was also measured and is shown for different values of the magnetic field between 0 and 42 gauss in the upper curves of Fig. 1. It is of interest to note that the ratios of frequency to field for the two pronounced minima of the highest field curve correspond to nuclear g -factors 5.2 and 2.2 in surprisingly close agreement with the nuclear g -factors 5.26 and 2.17 for F^{19} and Li^7 respectively. The reduction of the subsequent Li^7 magnetization by an oscillatory field appropriate to F^{19} indicates that during or subsequent to the application of the oscillatory field the Li and F spin systems are in at least partial thermal equilibrium.

The effect of the external fixed magnetic field on the relaxation time in the absence of an audiofrequency field is shown in Fig. 2, where the length of time for reduction of the strong field resonance by a factor of two is plotted as a function of the strength of the weak magnetic field in which the sample is stored.

¹ Bloembergen, Purcell, and Pound, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948).

² R. V. Pound, *Phys. Rev.* 81, 156 (1951).

³ E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* 81, 279 (1951).

A Nuclear Spin System at Negative Temperature

E. M. PURCELL AND R. V. POUND
 Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts
 November 1, 1950

A NUMBER of special experiments have been performed with a crystal of LiF which, as reported previously,¹ had long relaxation times both in a strong field and in the earth's field. These experiments were designed to discover the conditions determining the sense of remagnetization by a strong field when the initially magnetized crystal was put for a brief interval in the earth's field.

At field strengths allowing the system to be described by its net magnetic moment and angular momentum, a sufficiently rapid reversal of the direction of the magnetic field should result in a magnetization opposed to the new sense of the field. The reversal must occur in such a way that the time spent below a minimum effective field is so small compared to the period of the Larmor precession that the system cannot follow the change adiabatically. The experiments in zero field reported above² showed a zero field resonance at about 50 kc and therefore the following experiment was tried.

The crystal, initially at equilibrium magnetization in the strong (6376 gauss) field, was quickly removed, through the earth's field, and placed inside a small solenoid, the axis of which was

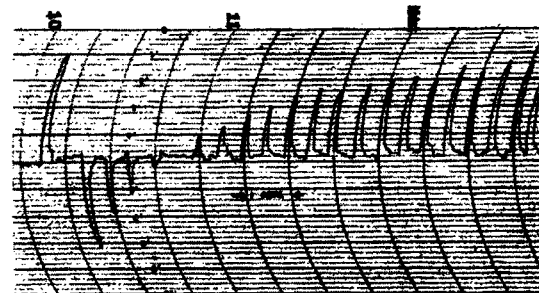


FIG. 1. A typical record of the reversed nuclear magnetization. On the left is a deflection characteristic of the normal state at equilibrium magnetization ($T \approx 300^\circ\text{K}$), followed by the reversed deflection ($T \approx -350^\circ\text{K}$), decaying ($T \rightarrow \infty$) through zero deflection ($T = \infty$) to the initial equilibrium state.

parallel to a field of about 100 gauss, provided by a small permanent magnet. A 2 μ fd condenser, initially charged to 8 kv, was discharged through the coil, with 500 ohms in series, in such a sense that the field in the coil reversed to about -100 gauss, with a time constant of about 0.2 μ sec and decayed back to the original field with a time constant of 1 msec. The crystal was quickly returned, through the earth's field, to the strong magnet and the Li^7 resonance sampled. The operation could be done in 2 to 3 sec. A reversed deflection was found and it decayed, through zero, to the equilibrium state with the characteristic 5-min time constant. A typical record is shown in Fig. 1.

The state of spin system just after this treatment is thought to be properly described by a negative spin temperature. The system loses internal energy as it gains entropy, and the reversed deflection corresponds to induced radiation. Statistically, the most probable distribution of systems over a *finite* number of equally spaced energy levels, holding the total energy constant, is the Boltzmann distribution with either positive or negative temperature determined by whether the average energy per system is smaller or larger, respectively, than the mid-energy of the available levels. The sudden reversal of the magnetic field produces the latter situation.

One needs yet to be convinced that a single temperature adequately describes the nuclear spin state. Bearing on this is the fact that the crystal passes through the earth's field after the inverted population is produced, on its way back to the main magnet. The retention of the reversed magnetization requires that the spin-only-state, in the earth's field, have an inverted population and be described by a suitably small ($\sim -1^\circ\text{K}$) negative temperature. Thus a very short time is required for the attainment of thermal equilibrium within the spin system itself (not the ordinary T_s , however).

A system in a negative temperature state is not cold, but very hot, giving up energy to any system at positive temperature put into contact with it. It decays to a normal state through infinite temperature.

This and related experiments indicate that the spin system is able to follow changes in even a small field adiabatically unless they occur in a time presumed to be less than about 20 μ sec.

¹ R. V. Pound, Phys. Rev. 81, 156 (1951).

² N. F. Ramsey and R. V. Pound, Phys. Rev. 81, 278 (1951).

Erratum: Experiments on the Effect of Atomic Electrons on the Decay Constant of Be^7 . II

[Phys. Rev. 76, 897 (1949)]

R. F. LEININGER, E. SEGRÉ, AND C. WIRGAND
Radiation Laboratory, Department of Physics, University of California,
Berkeley, California

IN Fig. 1 we have erroneously plotted $2\lambda\text{e}^{\lambda t}$ instead of $\delta e^{\lambda t}$ as indicated on the ordinate scale on the left. The final result is in error by a factor 2 and should read:

$$\lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{BeF}_2) = (0.69 \pm 0.03) 10^{-3} \lambda(\text{BeO}) \\ \lambda(\text{Be}) - \lambda(\text{BeF}_2) = (0.84 \pm 0.10) 10^{-3} \lambda(\text{Be}).$$

On the Nuclear Magnetic Moment of Na^{23}

R. A. LOGAN AND P. KUSCH
Columbia University,* New York, New York
November 30, 1950

A DISCREPANCY occurs between the nuclear g values of ^6Ga and ^9In as determined from measurements on the hfs spectrum of these atoms in the ground state ($^2P_{1/2}$) and as determined by the nuclear resonance method where the nuclei occur in molecules. Foley³ has discussed the effect of the partial decoupling by the applied magnetic field of the L and S vectors in the $^2P_{1/2}$ state on the nuclear g -value obtained from observational data under the assumption that decoupling does not occur. He concludes that the diagonal magnetic interaction term $m_I g_I \mu_0 H$ which was assumed in finding g_I from the experimental data is to

be modified by a small perturbation term which is, itself, proportional to the applied magnetic field. For the cases of gallium and indium the apparent g -value determined from the hfs of atoms is thus greater than the g -value obtained in the nuclear resonance experiments. Foley indicates a satisfactory agreement between the observed and calculated values of the discrepancy, especially in view of uncertainties in the theoretical calculations and a rather large experimental error.

It is of interest to determine whether or not a similar discrepancy appears for the case of a nucleus which occurs in an atom in the $^2S_{1/2}$ state, where the effect considered by Foley cannot appear. A previous measurement⁴ has indicated that the apparent nuclear g -value of Cs is, indeed, the same within a rather large experimental uncertainty when measured in a molecule and when measured in an atom in the $^2S_{1/2}$ state. A precision measurement of the g -value of sodium is reported here.

Essentially use is made of the fact that certain lines (F, m) \leftrightarrow ($F, m-1$) consist of doublets, one component of which arises in the state $F = I + \frac{1}{2}$ and the other one of which arises in the state $F = I - \frac{1}{2}$. The frequency separation of the doublet is $2g_I \mu_0 H / h$ and the mean frequency of the doublet permits determination of the quantity $x = (g_J - g_I) \mu_0 H / h \Delta\nu$, if $\Delta\nu$ is itself known, and hence of g_I/g_J . The $\Delta\nu$ of Na^{23} was found to be $1771.631 \pm 0.002 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ by a method previously described⁵ which depends on the existence of a maximum in the frequencies of certain lines in the hfs spectrum. The doublet ($F, 1$) \leftrightarrow ($F, 0$) was observed at a field of about 6800 gauss where the mean frequency of the doublet is still sufficiently field dependent to permit an accurate determination of x and the doublet separation becomes large enough ($\sim 16 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$) to permit accurate measurement in the face of a large over-all frequency ($\sim 430 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$). We find that

$$g_I(\text{Na}, ^2S_{1/2})/g_J(\text{Na}, ^2S_{1/2}) = -2488.39 \pm 0.15.$$

Since $g_I(H)/g_J(\text{Na}, ^2S_{1/2}) = -15.1927 \times 10^{-4} \pm 0.005$ percent, we find $g_I(\text{Na}, ^2S_{1/2})/g_I(H) = 0.26451 \pm 0.008$ percent. This is to be compared with Bitter's⁶ result $g_I(\text{Na, mole})/g_I(H) = 0.26450 \pm 0.01$ percent. The excellent agreement indicates that the apparent nuclear g -value measured in an atom in the $^2S_{1/2}$ state is, in fact, equal to the true nuclear g -value within the diamagnetic correction. Since no effect is here observed, it appears that the effect discussed by Foley accounts for the entire discrepancy observed for atoms in the $^2P_{1/2}$ state.

Determinations of the spin g -value of the electron reported heretofore depend on a measurement of the ratio of the electronic g_J of atoms in different electronic configurations. A combination of our present result with that of Bitter and with the result of Gardner and Purcell⁷ for $2g_L/g_I(H)$ yields $g_e/g_L = 2(1.00107 \pm 0.00012)$ under the assumption that $g_J(\text{Na}, ^2S_{1/2}) = g_e$ and that no differential diamagnetic correction is to be applied to the nuclear moment of sodium in an atom and in a molecular configuration. It is of interest that this result does not depend on any assumption as to the g_J -values of P -states. The result agrees with other data on the spin moment of the electron. While it could be improved, a very accurate determination is precluded by the nature of the assumptions.

* This research was supported in part by the ONR.

¹ P. Kusch, Phys. Rev. 78, 615 (1950).

² Private communication from W. G. Proctor.

³ H. M. Foley, Phys. Rev. 80, 288 (1950).

⁴ P. Kusch and H. Taub, Phys. Rev. 75, 1477 (1949).

⁵ H. Taub and P. Kusch, Phys. Rev. 75, 1481 (1949).

⁶ F. Bitter, Phys. Rev. 75, 1326 (1949).

⁷ J. H. Gardner and E. M. Purcell, Phys. Rev. 76, 1262 (1949).

Numerical Evaluation of the Fermi Beta-Distribution Function

D. G. E. MARTIN

George Holt Physics Laboratories, University of Liverpool, Liverpool, England
November 30, 1950

ATTENTION has recently been drawn by Feister¹ to methods of calculating the Fermi β -distribution function,

$$f(x, \eta) = \eta^{2+2x} e^{-\eta^2} |\Gamma(1+s+\eta y)|^2.$$

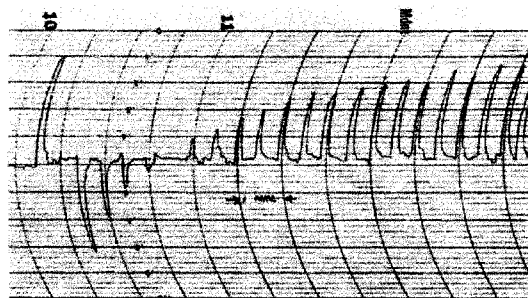


FIG. 1. A typical record of the reversed nuclear magnetization. On the left is a deflection characteristic of the normal state at equilibrium magnetization ($T \approx 300^\circ\text{K}$), followed by the reversed deflection ($T \approx -350^\circ\text{K}$), decaying ($T \rightarrow -\infty$) through zero deflection ($T = \infty$) to the initial equilibrium state.

representing the interaction of the nuclear magnetic moment with the external magnetic field. The diagonal elements of Eq. (3) can be written

$$(1, m | V | 1, m) = -(2, m | V | 2, m) = Am,$$

where $m = I, I-1, \dots, -I$. This follows from a relation pointed out by Kramers. The wave functions, (1) and (2) then yield

$$(\pm \frac{1}{2}, m | V | \pm \frac{1}{2}, m) = \pm A m g_{11} \cos \theta / g$$

and, for the off-diagonal elements

$$(\pm \frac{1}{2}, m+1 | V | \pm \frac{1}{2}, m) = (g_{11} \sin \theta / 2g) B [I(I+1) - m(m+1)]^{\frac{1}{2}}.$$

The eigenvalues are

$$E(\frac{1}{2}, m) = \frac{1}{2} g \mu_B H + [(\frac{1}{2} \Delta \nu_{11} g_{11} / g + \gamma H)^2 \cos^2 \theta + (\frac{1}{2} \Delta \nu_{12} g_{12} / g + \gamma H)^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}$$

$$E(-\frac{1}{2}, m) = -\frac{1}{2} g \mu_B H - [(-\frac{1}{2} \Delta \nu_{11} g_{11} / g + \gamma H)^2 \cos^2 \theta + (-\frac{1}{2} \Delta \nu_{12} g_{12} / g + \gamma H)^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}.$$

In the above result, $\frac{1}{2} \Delta \nu_{11}$ and $\frac{1}{2} \Delta \nu_{12}$ were substituted for A and B , since these quantities can be identified with one-half of the experimentally observed hfs component separation for parallel and perpendicular fields. For allowed transitions, $\Delta m = 0$, and assuming γH is small compared to $\Delta \nu_{11}$ and $\Delta \nu_{12}$, the energy separation for levels between which transitions are allowed, then, is

$$E(\frac{1}{2}, m) - E(-\frac{1}{2}, m) = \mu_B g H m + (m/g) (\Delta \nu_{11}^2 g_{11}^2 \cos^2 \theta + \Delta \nu_{12}^2 g_{12}^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}.$$

This gives

$$\mu_B g^2 (\Delta H)^2 = \Delta \nu_{12}^2 g_{12}^2 + (\Delta \nu_{11}^2 g_{11}^2 - \Delta \nu_{12}^2 g_{12}^2) \cos^2 \theta,$$

where ΔH is the separation between adjacent hfs components in magnetic field units. A similar relation, in a different form, has been given by Pryce.

It is a pleasure to acknowledge the continued interest and the stimulating discussions with Dr. V. W. Cohen of Brookhaven National Laboratory and E. F. Carr of Michigan State College.

* Research carried out under contract with AEC.

† Permanent address; Michigan State College, East Lansing, Michigan.

¹ Penrose, Gorter, Abrahams, and Pryce, *Nature* 163, 992 (1949).

² Bleaney, Ingram, and Pryce, *Nature* 164, 116 (1949).

³ D. J. E. Ingram, *Proc. Phys. Soc. (London)* A62, 664 (1949).

⁴ H. A. Kramers, *Proc. Akad. Amat.* 35, 1272 (1932).

Nuclear Spin Relaxation Times in Single Crystals of LiF

R. V. POUND

Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts

November 1, 1950

THE relaxation times of nuclear spins in crystals are usually of the order of seconds or fractions of a second at room temperatures. Such short times may be caused by paramagnetic impurities,¹ internal lattice jumps,² or by direct spin-lattice interaction through the nuclear electric quadrupole moment.³ In lithium nitrate a relaxation time of the order of an hour has been observed.³ To see whether such a time would be found in sufficiently pure LiF, single crystals of LiF were obtained from the Harshaw Chemical Company and from the Optivac Company. These crystals, $\frac{1}{4}$ " diameter by $\frac{1}{4}$ " long, were used in two associated novel experiments to be reported shortly.^{4,5} As background for these, some preliminary, rather qualitative, results obtained for relaxation times and the effects of x-ray produced color centers are reported here.

The relaxation times were measured by observation of a magnetization curve either after insertion in the 6376-gauss permanent magnet or after r-f saturation. An r-f spectrometer,⁶ held at low level, was set at the frequency of maximum deflection of the recorder for short periods at regular time intervals. The amplitudes of the recorded deflections gave points on the exponential magnetization curve, little net disturbance of the spin system resulting from the sampling.

In the Harshaw crystals the relaxation times were found to be

5 min for Li⁷ and 2 min for F¹⁹. Evidently paramagnetic impurity is still present for otherwise one would expect the F¹⁹ to have the longer relaxation time, having no electric quadrupole moment. The times in the Optivac crystal were 2 min for Li⁷ and 45 sec for F¹⁹, apparently magnetically less pure in spite of a reportedly greater ultraviolet transparency.

It was found possible to remove the crystals from the magnet (residual field of the earth) and return them after a brief interval with only small loss in magnetization. A study of the dependence of the loss of magnetization on the time held out of the field revealed an exponential decay with a time constant of about 15 sec in the Harshaw crystals. The spin system is evidently adiabatically demagnetized to a temperature (about 1°K) determined by the spin-spin interaction, and a relaxation process allows the lattice to heat the spin system with a time constant of 15 sec. In zero field, the F¹⁹ and Li⁷ spin systems are coupled together and thus both showed the same relaxation time. The reasonably large value of this time suggested and made feasible the experiments referred to above.^{4,5}

Two of the Harshaw crystals were irradiated with x-rays. One was irradiated on each of two sides for 30 min, at $\frac{1}{4}$ " from the beryllium window of a molybdenum target, Machlett A-2 tube, run at 40 kv, 20 mamp. The relaxation times were reduced⁷ to $1\frac{1}{2}$ min for Li⁷ and 30 sec for F¹⁹. The other crystal was irradiated on the ends for 40 min each at 5 cm from the target of an AEG-50 tube run at 40 kv, 40 mamp, and on four sides, 10 min each, 3 cm from the target of the tube⁸ run at 40 kv, 50 mamp. The resulting relaxation times were about 30 sec for Li⁷ and 10 sec for F¹⁹. The first crystal showed yellow spots near the x-ray source and the second a uniform yellow coloration about 2 mm deep, presumably F' centers. It is suggested that such effects on relaxation times provide a simple means for study of the properties of color centers, using a theory along the lines proposed by Bloembergen, if the paramagnetic relaxation time of the F-centers were known. A double resonance experiment involving saturation of the F-centers by a microwave signal, while using the nuclear resonance as a thermometer, is planned.

¹ N. Bloembergen, *Physica* 15, 386 (1949).

² A. Sachs, Thesis, Harvard University (1949); E. H. Turner, Thesis, Harvard University (1949); R. Newman, *J. Chem. Phys.* 18, 669 (1950).

³ R. V. Pound, *Phys. Rev.* 79, 685 (1950).

⁴ N. F. Ramsey and R. V. Pound, "Nuclear audiofrequency spectroscopy by resonant heating of the nuclear spin system" (to be published).

⁵ E. M. Purcell and R. V. Pound, "A nuclear spin system at negative temperature" (to be published).

⁶ R. V. Pound and W. D. Knight, *Rev. Sci. Instr.* 21, 219 (1950).

⁷ The author wishes to thank Professor K. T. Bainbridge for providing this irradiation.

⁸ The author wishes to thank Dr. H. D. Doolittle and the Machlett Laboratories for providing this irradiation.

Hall Coefficient and Resistivity of Evaporated Bismuth Layers

W. F. LEVERTON AND A. J. DEKKER

University of British Columbia, Vancouver, Canada

November 6, 1950

FILMS of bismuth 0.2 to 1.3 microns in thickness were prepared by distillation of 99.8 percent pure bismuth in a Vycor glass apparatus similar to the Pyrex apparatus we described recently.¹ During evaporation, the bismuth was heated to 750–850°C, the rate of condensation varied from 30 to 210 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$.

The Hall coefficient, R , was measured at 20°C by an ac method.¹ R did not depend on the current density but varied with the magnetic field H according to an equation of the form,

$$R(H) = R_0 - bH^2. \quad (1)$$

Measured values of R for each sample fitted a curve of this type within the experimental error (1 percent) for magnetic fields from 1.5 to 12 kgauss. However, the constants R_0 and b varied from sample to sample; the average values were $R_0 = -0.89$ c.g.s.m. and $b = 1.0 \times 10^{-9}$ c.g.s.m./gauss² with mean deviations of 4 and 10 percent, respectively.