

**Uitwerking Tentamen Statistische en Thermische Fysica II**  
**Donderdag 1 juli 2004**

**OPGAVE 1: Quantummechanische, harmonische oscillator**

a) Kanoniek ensemble: de temperatuur ligt vast en het aantal deeltjes ligt vast ( $N=1$ ).

b) De energie van de oscillator bedraagt  $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ , met  $n = 0, 1, 2, \dots$ . De kanonieke partitiefunctie voor de oscillator is:

$$Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) = \exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega) \sum_{n=0}^{\infty} [\exp(-\beta\hbar\omega)]^n = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$$

c) De partitiefunctie van een systeem van  $N$  (onderscheidbare) identieke, niet-wisselwerkende oscillatoren van het hierboven beschreven type is:

$$Z_N(\beta) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp[-\beta(E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N})] = [Z_1(\beta)]^N = \left[ \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right]^N$$

d)  $\phi = \ln Z_N(\beta) = N \ln Z_1(\beta) = -\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega - N \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$

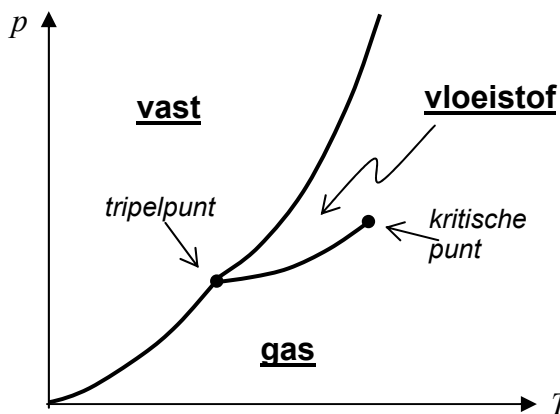
e)  $E = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial\beta}\right)_N = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) = \frac{1}{2}N\hbar\omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)$

$$\alpha = \left(\frac{\partial\phi}{\partial N}\right)_\beta = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

f)  $C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_N = -k\beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_N = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$

**OPGAVE 2: Water, ijs en Clausius-Clapeyron**

a) Het fasediagram ( $p, T$ -diagram) ziet er typisch als volgt uit:



b) De wet van Clausius-Clapeyron heeft, uitgedrukt in de gevraagde grootheden, de volgende vorm  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$ .

c) Voor de drie coëxistentielijnen geldt telkens de wet van Clausius-Clapeyron. Dicht bij het tripelpunt  $T_i$  vinden we daarom:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sg} = \frac{L_{sg}}{T_t(V_g - V_s)} \approx \frac{L_{sg}}{T_t V_g}, \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{sl} = \frac{L_{sl}}{T_t(V_l - V_s)} \quad \text{en} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{lg} = \frac{L_{lg}}{T_t(V_g - V_l)} \approx \frac{L_{lg}}{T_t V_g}.$$

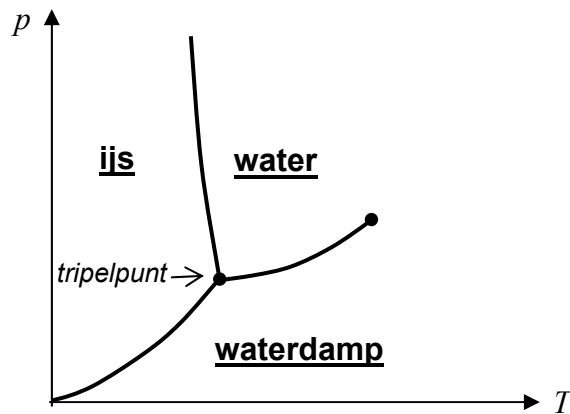
Gebruik makend van de gegeven benadering bij  $T_t$  dat  $L_{sg} = L_{sl} + L_{lg}$ , vinden we

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sg} \approx \frac{L_{sl} + L_{lg}}{T_t V_g} = \frac{L_{sl}}{T_t V_g} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{lg} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{lg}, \quad \text{hetgeen de gevraagde ongelijkheid is.}$$

- d) Het feit dat het molaire volume van water bij het tripelpunt kleiner is dan dat van ijs zorgt ervoor dat de helling van de coëxistentielijn vast-vloeistof negatief is:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sl} = \frac{L_{sl}}{T(V_l - V_s)} < 0. \quad \text{Hierbij is gebruik gemaakt van het feit dat de latente}$$

warmte voor smelten  $L_{sl}$  positief is (het kost immers warmte om ijs te laten smelten). Schematisch gezien ziet het fasediagram voor water er als volgt uit.



- e) De negatieve helling van de coëxistentielijn vast-vloeistof is gunstig bij schaatsen omdat het ijs bij verhoging van de druk bij een lagere temperatuur smelt, zodat de door de schaats uitgeoefende druk een dun waterlaagje tussen de schaats en het ijs kan veroorzaken. (Overigens is dit effect te klein om de glibberigheid van ijs echt te verklaren...)

### OPGAVE 3: Manke diffusie

- a) Beschouw één diep energieminimum en één van de naastgelegen ondiepe minima. De energieën bedragen  $E_1 = 0.5 \text{ eV}$  en  $E_2 = 0.6 \text{ eV}$ . De bijbehorende (kanonieke) partitiefunctie is  $Z = \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)$ , en de gevraagde waarschijnlijkheden zijn  $P_1 = \frac{\exp(-E_1/kT)}{Z} \approx 0,982$  en  $P_2 = \frac{\exp(-E_2/kT)}{Z} \approx 0,018$ . (Uiteraard is hier uitsluitend het energieverschil  $E_2 - E_1 = 0.1 \text{ eV}$  van belang)
- b) Voor de gemiddelde verblijftijden maken we gebruik van de eenvoudige diffusievergelijking  $\Gamma = \nu_0 \exp(-\Delta E/kT)$  voor de sprongfrequentie over een energiebarrière van  $\Delta E$  met de gegeven probeerfrequentie van  $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ . De bijbehorende verblijftijd is  $\tau = 1/\Gamma$ . De energiebarrières voor sprongen van het diepe naar het ondiepe minimum en vice versa bedragen respectievelijk 0.2 en

$0.1eV$ . Daarmee vinden we verblijftijden van  $\tau_1 = \frac{1}{\Gamma_{1 \rightarrow 2}} = \frac{\exp(\Delta E_{1 \rightarrow 2}/kT)}{\nu_0} = 0,60 ns$

en  $\tau_2 = \frac{1}{\Gamma_{2 \rightarrow 1}} = \frac{\exp(\Delta E_{2 \rightarrow 1}/kT)}{\nu_0} = 11 ps$ .

- c) Consistentie van de antwoorden bij a) en b) komt overeen met de eis dat het gemiddeld aantal maal dat het diffunderende deeltje per seconde van een diep naar een ondiep energiminimum springt gelijk is aan het gemiddeld aantal maal per seconde dat het van een ondiep naar een diep minimum springt. Dit betekent dat de waarschijnlijkheden van a) en de verblijftijden/sprongfrequenties van b) moeten voldoen aan:

$P_1 \Gamma_{1 \rightarrow 2} = P_2 \Gamma_{2 \rightarrow 1}$ . Invullen en vermenigvuldigen met  $Z/\nu_0$  levert:

$\exp[-(E_1 + \Delta E_{1 \rightarrow 2})/kT] = \exp[-(E_2 + \Delta E_{2 \rightarrow 1})/kT]$ . Hieraan wordt automatisch voldaan, omdat de energiesom die in de exponenten voorkomt,  $E_1 + \Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_2 + \Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_{\max}$ , in beide gevallen precies gelijk is aan de maximale energie in het energielandschap in het traject tussen de diepe en de ondiepe minima. In getallen: het aantal keer dat een deeltje per seconde van een diep naar een ondiep minimum springt en (vice versa) is in dit geval ca.  $1.6 GHz$ .

- d) De diffusiecoëfficiënt van het deeltje als gevolg van de gecombineerde beweging vinden we via  $D = \langle x^2 \rangle / 2t$ . Deze uitdrukking is pas zinvol als we het effect van de korte en lange verblijftijden "wegmiddelen". De kortste tijdschaal waarop we dit kunnen doen is die waarbinnen gemiddeld van beide type sprongen er één heeft plaatsgevonden:  $\tau_1 + \tau_2$ . Zo'n sprongpaar kan 2 uitkomsten hebben:  $x=0$  (een sprong "heen" gevolgd door een sprong "terug") en  $|x|=2a$  (twee sprongen in dezelfde richting). De helft van de sprongparen "telt daarom niet mee". Het is nu alsof het deeltje met een gemiddeld tijdsinterval van  $t = 2(\tau_1 + \tau_2)$  sprongen maakt ter grootte  $|x|=2a$ . De bijbehorende diffusiecoëfficiënt is daarom:

$$D = \langle x^2 \rangle / 2t = a^2 / (\tau_1 + \tau_2) = \nu_0 a^2 / [\exp(\Delta E_{1 \rightarrow 2}/kT) + \exp(\Delta E_{2 \rightarrow 1}/kT)] \approx 1.5 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}.$$

#### OPGAVE 4: Anisotroop, tweedimensionaal Ising model

- a)  $E(C) = -m_0 B \sum \sigma(\vec{r}) - \sum \sigma(\vec{r}) [V_x \sigma(\vec{r} + \vec{a}_x) + V_y \sigma(\vec{r} + \vec{a}_y)]$ . De twee sommaties lopen over alle  $N$  spins van het systeem. In de tweede sommatie wordt "dubbel tellen" vermeden door vanuit elke positie telkens uitsluitend naburige posities in de richting van toenemende  $x$ - en  $y$ -coördinaten te beschouwen.

- b) We schrijven nu  $\sigma(\vec{r}) = \bar{\sigma} + \delta\sigma(\vec{r})$ , waarmee we vinden dat

$$\begin{aligned} E(C) &= -m_0 B \sum \sigma(\vec{r}) - \sum [\bar{\sigma} + \delta\sigma(\vec{r})] \{ V_x [\bar{\sigma} + \delta\sigma(\vec{r} + \vec{a}_x)] + V_y [\bar{\sigma} + \delta\sigma(\vec{r} + \vec{a}_y)] \} \\ &= -m_0 B \sum \sigma(\vec{r}) - N(V_x + V_y) \bar{\sigma}^2 - 2(V_x + V_y) \bar{\sigma} \sum \delta\sigma(\vec{r}) \\ &= -m_0 B \sum \sigma(\vec{r}) + N(V_x + V_y) \bar{\sigma}^2 - 2(V_x + V_y) \bar{\sigma} \sum [\bar{\sigma} + \delta\sigma(\vec{r})] \\ &= -m_0 B \sum \sigma(\vec{r}) + N(V_x + V_y) \bar{\sigma}^2 - 2(V_x + V_y) \bar{\sigma} \sum \sigma(\vec{r}) \\ &= N(V_x + V_y) \bar{\sigma}^2 - [m_0 B + 2(V_x + V_y) \bar{\sigma}] \sum \sigma(\vec{r}) \end{aligned}$$

We hebben de correlaties tussen de fluctuaties van (naburige) spins verwaarloosd door alle sommaties van producten van  $\delta\sigma$ 's weg te laten. De laatste regel heeft de gevraagde vorm met  $H' = m_0 B + 2(V_x + V_y)\bar{\sigma}$ .

- c) Omdat elke spin zich onafhankelijk gedraagt van de andere spins, kunnen we eenvoudig de gevraagde waarschijnlijkheden bepalen, met als resultaat:

$$P_{+1} = \frac{\exp(\beta H')}{\exp(\beta H') + \exp(-\beta H')} \quad \text{en} \quad P_{-1} = \frac{\exp(-\beta H')}{\exp(\beta H') + \exp(-\beta H')}. \quad \text{Op basis hiervan}$$

wordt de gemiddelde spin  $\bar{\sigma} = P_{+1} - P_{-1} = \frac{\exp(\beta H') - \exp(-\beta H')}{\exp(\beta H') + \exp(-\beta H')} = \tanh(\beta H')$

$= \tanh\left\{\beta\left[m_0 B + 2(V_x + V_y)\bar{\sigma}\right]\right\}$ . Met  $\beta$ ,  $m_0$ ,  $B$ ,  $V_x$  en  $V_y$  als constanten, is dit een niet-lineaire vergelijking voor  $\bar{\sigma}$ .

- d)  $V_x$  en  $V_y$  komen in de antwoorden bij b) en c) uitsluitend voor als som  $V_x + V_y$ . Verdere vergelijking met het isotrope tweedimensionale Ising model laat zien dat het eigenlijk om het gemiddelde gaat dat hier telkens opduikt,  $\frac{1}{2}(V_x + V_y)$ . Binnen de context van de gemiddelde-veld benadering is dit inderdaad redelijk. Binnen deze benadering ondervindt elke spin immers via zowel zijn  $x$ - als zijn  $y$ -buren een omgeving met een gemiddelde spinwaarde van  $\bar{\sigma}$ . Deze spinwaarde wordt met een gemiddelde wisselwerkingssterkte  $\frac{1}{2}(V_x + V_y)$  gevoeld. Echter kan deze benadering tot enorme fouten leiden. De gesuggereerde situatie waarbij  $V_x > 0$  en  $V_y < 0$  vormt hiervan een interessant voorbeeld. Vanwege de positieve interactie in de  $x$ -richting, zullen naburige spins zich bij lage temperatuur in deze richting parallel uitrichten. Daarentegen zullen naburige spins in de  $y$ -richting bij lage temperatuur antiparallel zijn vanwege de negatieve wisselwerking in deze richting. De grondtoestand voor deze situatie is er dus een met afwisselend een  $x$ -rij met uitsluitend  $\sigma = +1$  en een  $x$ -rij met uitsluitend  $\sigma = -1$ , met een gemiddelde  $\bar{\sigma} = 0$ , terwijl binnen de gemiddelde-veld benadering, als (bijvoorbeeld)  $V_x + V_y > 0$  het systeem in de grondtoestand ofwel geheel  $\sigma = +1$  is, ofwel geheel  $\sigma = -1$ .