

Faculteit Wetenschappen
Departement Fysica
Universiteit Antwerpen

Faseovergangen in eindige systemen

Auteur:
Maarten Baeten

Promotor:
Prof. Dr. J. Naudts

Masterthesis ingediend met het oog op het behalen van de graad
van Master in de Fysica

Academiejaar 2009-2010

Samenvatting

In dit werk staan statistische modellen centraal, die eigenlijk niets anders zijn dan geparametriseerde kansverdelingen. Het doel van de statistische fysica is de parameters in deze wiskundige modellen een fysische betekenis te geven.

Er wordt voor eindige systemen, beschreven in het microcanoniek ensemble, gekeken naar klassieke Hamiltonianen die kwadratisch zijn in de momenta. De kansverdeling die enkel de posities van de deeltjes beschrijft, blijkt steeds tot de q -exponentiële familie te behoren. De vraag die zich stelt, is of de parameter θ die optreedt in het model een kandidaat is voor de inverse microcanonieke temperatuur van dit configurationele deelsysteem. Omdat een thermodynamische temperatuur steeds het gevolg is van een keuze van entropiefunctie wordt aan de hand van twee voorbeelden aangetoond dat niet de Tsallisentropie, maar wel de Rényi-entropie de correcte thermodynamica levert voor het configurationele deelsysteem.

Een tweede aspect betreft faseovergangen in eindige systemen. Statistische modellen die behoren tot de q -exponentiële familie voldoen steeds aan het variatieprincipe, dat zegt dat de niet-evenwichts vrije energie $F = U - TS$ minimaal is in evenwicht. In het geval van de q -exponentiële familie wordt de entropie gegeven door de Tsallisentropie I_{2-q} . Echter, wanneer deze entropie wordt vervangen door een monotoon stijgende functie van zichzelf, zullen uit het maximum entropie principe dezelfde kansverdelingen volgen, maar het variatieprincipe daarentegen zal geschonden worden. De vrije energie hoeft niet langer minimaal te zijn. De fysische betekenis hiervan is dat er faseovergangen mogelijk zijn. In het bijzonder wordt aangetoond dat door het gebruik van de Rényi-entropie er een faseovergang optreedt in het configurationeel deel voor het model van de slinger in het microcanoniek ensemble.

Inhoudsopgave

| | |
|--|------------|
| Dankwoord | iii |
| 1 Inleiding | 1 |
| 1.1 Algemeen | 1 |
| 2 Basisconcepten | 3 |
| 2.1 Statistische modellen | 3 |
| 2.1.1 Definitie | 3 |
| 2.2 Entropie | 4 |
| 2.2.1 Maximum entropie principe | 4 |
| 2.2.2 Boltzmann-Gibbs-Shannonentropiefunctionaal | 4 |
| 2.2.3 Tsallis- en Rényi-entropiefunctionaal | 6 |
| 2.3 Exponentiële familie | 6 |
| 2.3.1 Definitie | 6 |
| 2.3.2 Massieufunctie en variatieprincipe | 8 |
| 2.3.3 Voorbeeld | 9 |
| 2.4 q-exponentiële familie | 10 |
| 2.5 Faseruimte en ensembles | 12 |
| 2.5.1 Concept | 12 |
| 2.5.2 Ensembles en ergodiciteit | 13 |
| 2.6 Microcanoniek ensemble | 13 |
| 2.6.1 Definitie | 13 |
| 2.6.2 Thermodynamische entropie | 14 |
| 3 Doelstelling van dit werk | 16 |
| 3.1 Microcanonieke temperatuur | 16 |
| 3.2 Microcanonieke faseovergangen | 16 |
| 4 Resultaten | 17 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1 | Configuratiele verdelingsfunctie voor Hamiltonianen kwadratisch in de momenta | 17 |
| 4.2 | Equipartitie | 18 |
| 4.3 | Temperatuur voor het configuratiele deelsysteem | 20 |
| 4.3.1 | Voorbeeld: 3N onafhankelijke harmonische oscillatoren | 20 |
| 4.3.2 | Rényi-entropie als thermodynamische entropie voor het con- figuratiele deelsysteem | 23 |
| 5 | Microcanonieke faseovergangen: de slinger | 25 |
| 5.1 | Temperatuur als functie van de totale energie | 26 |
| 5.2 | Vrije energie en faseovergang | 28 |
| 5.3 | Configuratiele verdeling voor de slinger | 29 |
| 5.4 | Configuratiele vrije energie van de slinger | 30 |
| 6 | Toekomstig onderzoek | 32 |
| 6.1 | Kwantummicrocanoniek ensemble: definitie | 32 |
| 6.2 | N Pauli spins | 32 |
| 7 | Besluit | 35 |
| | Referenties | 36 |
| A | Berekeningen | 38 |
| A.1 | Configuratiele verdelingsfunctie voor een klassiek gas | 38 |
| A.2 | Tsallisentropie van het configuratiele deelsysteem | 40 |
| A.3 | Integraal van de toestandsdichtheid voor 3N harmonische oscillators in 1 dimensie | 41 |
| A.4 | Thermodynamische limiet met behulp van Stirling | 42 |
| A.5 | Monotoon verband tussen de Rényi- en Tsallisentropie | 44 |
| A.6 | Rényi-entropie van het configuratiele deelsysteem | 45 |
| A.7 | Configuratiele temperatuur | 46 |

Dankwoord

Het tot stand komen van dit werk was uiteraard niet mogelijk zonder de hulp van enkele personen.

Als eerste zou ik graag mijn promotor, Prof. Dr. Jan Naudts, willen bedanken voor het aanreiken van een boeiend onderzoeksonderwerp. De vele gespreksmomenten en discussies zijn van onschatbare waarde geweest en daarbij was het uiterst aangenaam dat er zonder meer tijd werd vrijgemaakt, op ieder mogelijk moment van de dag.

De lezers die de tekst aan een grondige controle hebben onderworpen, bedank ik ook langs deze weg, omdat zij er mee voor hebben gezorgd dat de inhoud zo verstaanbaar mogelijk, vlot en met zo min mogelijk fouten werd geformuleerd.

Verder bedank ik de mensen die de moraal altijd hoog hielden, vooral bij de momenten waarop het wat minder liep.

Veel leesplezier!

Antwerpen, 24 mei 2010

1 Inleiding

1.1 Algemeen

De statistische eigenschappen van veeldeeltjessystemen worden meestal bestudeerd in het (groot)-canoniek ensemble, waarbij de energie E en het aantal deeltjes N kunnen fluctueren rond een gemiddelde waarde. Deze keuze van ensembles is goed, zolang de systemen onder beschouwing in de thermodynamische limiet ($N \rightarrow \infty, E/N = \text{constant}$) worden genomen en homogeen zijn [1]. De eerste conditie is daarbij voldoende om het bestaan van faseovergangen te kunnen garanderen, omdat enkel in de thermodynamische limiet de (groot)-canonieke toestandssom reële nulpunten heeft [2]. De vrije energie $F = -k_B T \ln Z(T)$ vertoont dan een niet-analytisch gedrag, wat wijst op een faseovergang.

Het grote voordeel van werken in de thermodynamische limiet is dat de keuze van ensemble niet relevant is, omdat in deze limiet de verschillende ensembles door een eenvoudige transformatie verbonden zijn. De toestandssom in het microcanoniek ensemble kan uit de canonieke toestandssom worden bekomen door een Laplace-transformatie. Een analoog verband bestaat tussen het canoniek en grootcanoniek ensemble. Het feit dat de keuze van ensemble niet van belang is, staat bekend als de “equivalentie van ensembles”. De enige relevantie van deze keuze zit in het feit dat de berekeningen een behoorlijk stuk moeilijker kunnen worden of net eenvoudiger naargelang de gemaakte keuze.

Wanneer eindige systemen worden bestudeerd, dit zijn systemen waarvoor de thermodynamische limiet per definitie niet wordt genomen, blijkt de toestandssom in het (groot)-canoniek ensemble steeds analytisch te zijn als functie van de thermodynamische parameters en het bestaan van faseovergangen wordt op die manier uitgesloten. Echter, er zijn experimenten die aantonen dat voor zulke eindige systemen er wel degelijk faseovergangen bestaan, zie [1] [3] en de referenties daar. Dit is een directe aanwijzing dat voor eindige systemen de equivalentie van ensembles niet langer geldt en de beschrijving dient nu te gebeuren in het microcanoniek ensemble.

Een tweede klasse van systemen die niet goed beschreven worden in het (groot)-canoniek ensemble zijn inhomogene systemen. De reden voor deze inhomogeniteit is de aanwezigheid van lange-afstandsinteracties waardoor er correlaties bestaan over de volledige grootte van het systeem. Enkele voorbeelden worden gegeven door atomen waarbij er een Coulombinteractie is, of sterrenclusters waarbij de gravitatie de rol van lange-afstandsinteractie opeist.

Deze twee klassen van systemen, eindig en/of inhomogeen, worden niet-extensief genoemd en hun beschrijving gebeurt door een veralgemening van het Boltzmann-Gibbsformalisme. Deze veralgemening werd ingevoerd door Constantino Tsallis aan het eind van de jaren '80 [4] [5] [6] [7] [8]. De beschrijving maakt gebruik van een niet-extensiviteitsparameter q die aangeeft in hoeverre het systeem afwijkt van het “normale” gedrag of canoniek ensemble. Later werd de veralgemening naar algemeen vervormde kansverdelingen gemaakt [9], waarvan de q -exponentiële familie van Tsallisverdelingen een bijzondere klasse is [10] [11].

In dit werk wordt onderzoek gedaan naar klassieke, eindige systemen die nu beschreven worden in het microcanoniek ensemble.

Meer bepaald wordt gekeken naar deelsystemen die enkel bestaan uit de posities van de deeltjes, het configurationele deelsysteem. Het centrale resultaat in verband met dit configurationele deelsysteem wordt gegeven in het eerste puntje van Sectie 4. Van daaruit wordt een antwoord gezocht op de vragen die in de doelstellingen in Sectie 3 worden gegeven. Om de resultaten beter te begrijpen, wordt eerst in Sectie 2 een overzicht gegeven van de gebruikte begrippen en notaties die in dit werk van belang zijn. Als toepassing van de resultaten wordt in Sectie 5 een expliciet voorbeeld uitgewerkt waarbij een faseovergang plaatsvindt in het configurationeel deelsysteem.

2 Basisconcepten

Omdat in de berekeningen die zullen volgen, voortdurend de notie van q -exponentiële familie wordt gebruikt, wordt dit begrip in deze sectie ingevoerd. In het bijzonder wordt eerst de definitie van een statistisch model gegeven, waarbij het verband tussen de intensieve en extensieve parameters van het model wordt benadrukt door middel van de Massieufunctie [10]. Een bijzondere klasse van statistische modellen is de exponentiële familie, die wordt geïntroduceerd. De veralgemening naar de q -exponentiële familie ligt dan voor de hand.

2.1 Statistische modellen

Bij de studie van N -deeltjessystemen met $N \approx 10^{23}$ is het een onbegonnen zaak om voor elk van die N deeltjes de gekoppelde bewegingsvergelijkingen voor de impulsen en posities op te stellen, laat staan op te lossen. In theorie kan dit wel, maar het aantal beginvoorwaarden is van dezelfde grootteorde en voor zulke grote systemen is het oplossen van de bewegingsvergelijkingen zelfs computationeel niet haalbaar.

Daarom is het eenvoudiger om aan statistiek te doen, waarbij gezocht wordt naar gemiddelde waarden van de fysische grootheden waarin men geïnteresseerd is. Dit is het doel van de statistische mechanica, waarbij vanuit een microscopische beschrijving, gegeven door een Hamiltoniaan, een waarschijnlijkheidsverdeling wordt gezocht voor de experimenteel toegankelijke, macroscopische grootheden [12].

2.1.1 Definitie

Een kansverdeling van een observabele voor een systeem in evenwicht wordt een statistisch model genoemd indien de verdeling kan worden geschreven als functie van een eindig aantal parameters $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$. Voor elk van deze parameters bestaan er bijbehorende “Hamiltonianen” $H_1(x), H_2(x), \dots, H_n(x)$ die overeenstemmen met fysische grootheden die gemeten kunnen worden.

Om duidelijk te maken welke parameters in het model voorkomen, wordt de notatie

$$p(x) \equiv p_\theta(x) \tag{2.1}$$

ingevoerd met x de stochastische variabele in het geval van één parameter θ .

De grootheden die beschreven worden door een Hamiltoniaan $H_i(x)$ worden dikwijls extensief genoemd omdat hun waarde toeneemt met de grootte van het systeem. De parameters θ_i zijn nu de intensieve grootheden omdat hun waarde daarentegen onafhankelijk is van de omvang van het systeem. De waarden van de intensieve parameters bepalen de omstandigheden van het experiment en worden ook wel controleparameters genoemd. Enkele voorbeelden van extensieve grootheden en hun overeenkomstige controleparameters worden gegeven in Tabel 1.

Het verschil tussen de theorie van de statistische fysica en het experiment ligt net in het bepalen van de grootheden of parameters. De statistische fysica heeft tot doel om vanuit het gedrag van de intensieve parameters een voorspelling te doen over het gedrag van de overeenkomstige grootheid die dan kan gemeten worden in het experiment. Andersom probeert het experiment waarden van de parameters te vinden door de metingen te fitten aan het statistisch model.

| Fysische grootheid $H_i(x)$ | Parameter θ_i |
|-----------------------------|------------------------|
| Energie | Temperatuur |
| Magnetisatie | Extern magnetisch veld |
| Aantal deeltjes | Chemische potentiaal |

Tabel 1: Enkele voorbeelden van extensieve grootheden en hun intensieve parameters.

Merk tot slot op dat in het klassieke geval de fysische grootheden of Hamiltonianen gewone reële functies zijn. Bij overgang naar kwantum statistische modellen worden zij vervangen door een set van Hermitische operatoren.

2.2 Entropie

Omdat in het vervolg van dit werk de statistische modellen steeds beschrijvingen zijn van systemen in thermodynamisch evenwicht, dient er uitgelegd te worden wat precies wordt bedoeld met dit evenwicht.

2.2.1 Maximum entropie principe

A priori kan een systeem door middel van talrijke verdelingen worden beschreven, waarbij al deze verschillende verdelingen dezelfde gemiddelde waarden voor de fysische grootheden geven. Het is dus niet onmiddellijk duidelijk welke nu de verdeling is die de beste beschrijving geeft van het systeem in evenwicht. Wiskundig wordt deze verzameling van mogelijke kansverdelingen gegeven door

$$X = \{p : \exists \text{ parameters } \theta \text{ zodat } \sum_{i \in I} p(i) H_k(i) = \langle H_k \rangle_\theta \quad \forall k\}. \quad (2.2)$$

De kansverdeling p_θ behoort uiteraard ook tot de set X en wordt de evenwichtsverdeling genoemd. De manier om nu p_θ te vinden, is gebruik te maken van een maximum entropie principe, waarbij een entropiefunctieaal op de ruimte van kansverdelingen wordt voorgesteld. De enige vereiste waaraan deze functionaal moet voldoen, is concaviteit. Het doel is nu om de entropiefunctieaal te maximaliseren.

De expliciete berekening van deze maximalisatie maakt gebruik van multiplicatoren van Lagrange waarbij deze multiplicatoren de nodige randvoorwaarden, zoals de normering van de verdeling en de gemiddelde waarden van de grootheden, in rekening brengen. Voor elke Hamiltoniaan H_k zal er dus een Lagrangemultiplicator zijn die ervoor zorgt dat de evenwichtsverdeling de vereiste gemiddelde waarde U_k van de grootheid heeft, $\langle H_k \rangle_\theta = U_k$. Met de notatie $\langle \rangle_\theta$ wordt bedoeld dat de verwachtingswaarden worden genomen met betrekking tot de evenwichtsverdeling p_θ .

2.2.2 Boltzmann-Gibbs-Shannonentropiefunctieaal

De meest bekende entropiefunctieaal werd voorgesteld door Boltzmann, Gibbs en Shannon (BGS) en wordt in het geval van een discrete stochastische variabele

gegeven door

$$I(p_i) = -k_B \sum_i p(i) \ln \frac{p(i)}{c(i)}. \quad (2.3)$$

De factor $c(i) > 0$ is een a priori gewicht en zal in de meeste gevallen gelijk aan één worden gesteld omdat het meestal niet belangrijk is. Verder is de concaviteit voor bovenstaande uitdrukking automatisch voldaan omdat de functie $-x \ln x$ concaaf is op het interval $[0, 1]$.

Voor een statistisch model met Hamiltonianen $H_k(i)$ en parameters θ^k wordt de functie die in dit geval maximaal moet worden gemaakt, gegeven door

$$\begin{aligned} L(p) &= I(p) - \alpha \sum_i p(i) - \theta^k \sum_i H_k(i)p(i) \\ &= -k_B \sum_i p(i) \ln \frac{p(i)}{c(i)} - \alpha \sum_i p(i) - \theta^k \sum_i H_k(i)p(i), \end{aligned} \quad (2.4)$$

waarbij de Einstein-sommatieconventie wordt aangenomen die een impliciete sommatie veronderstelt over herhaalde indices, in dit geval k .

De oplossing van het maximum entropie principe, de evenwichtsverdeling, wordt nu gegeven door $\frac{\partial L}{\partial p(i)} = 0$ te stellen en dit geeft

$$p_\theta(i) = c(i) \exp \left(-1 - \alpha - \theta^k H_k(i) \right). \quad (2.5)$$

De parameters θ^k dienen zodanig gekozen te worden dat de gemiddelde waarden van de grootheden de gewenste waarde hebben: $\langle H_k \rangle_\theta = U_k$.

Opmerking

Een belangrijke eigenschap van het maximum entropie principe is dat monotoon stijgende functies van de entropiefunctie tot dezelfde evenwichtsverdelingen leiden.

Stel $I(p(x))$ de entropiefunctie die dient gemaximaliseerd te worden en laat $h(x)$ een monotoon stijgende functie zijn. Het maximaal maken van $h(I(p(x)))$ gebeurt door te stellen dat

$$\frac{dh(I(p(x)))}{dp(x)} = \frac{dh(I(p(x)))}{dI(p(x))} \frac{dI(p(x))}{dp(x)} = 0. \quad (2.6)$$

Wegens het monotone gedrag van $h(x)$ zal de eerste factor in het rechterlid nooit nul worden. De tweede factor moet dus nul worden en dit is precies de maximalisatie van de oorspronkelijke entropiefunctie.

Bijgevolg wordt de monotoon stijgende functie van de entropie maximaal gemaakt door dezelfde verdeling als diegene die de entropie zelf maximaal maakt. Dit is een eigenschap die later zal gebruikt worden.

2.2.3 Tsallis- en Rényi-entropiefunctionaal

De BGS-entropie en de evenwichtsverdeling die volgt uit het maximaal maken van deze entropie blijken zeer goed in staat om systemen met een oneindig aantal vrijheidsgraden te beschrijven, dit zijn macroscopisch grote systemen. Echter, voor kleine systemen blijken er afwijkingen te zijn van het Boltzmann-Gibbsformalisme en op het einde van de jaren '80 werd door Constantino Tsallis een entropiefunctionaal voorgesteld die een veralgemening is van de BGS-entropiefunctionaal (2.3) naar eindige systemen.

De Tsallisentropie [6] [7] wordt gegeven door

$$\begin{aligned} I_q(p(i)) &= \frac{1 - \sum_i p(i)^q}{q - 1} \\ I_q(p(x)) &= \frac{1 - \int dx p(x)^q}{q - 1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

voor de discrete en continue variabelen. In het algemeen zal de parameter $q \in \mathbb{R}$, die geen intensieve parameter is maar gewoon aangeeft in hoeverre het systeem afwijkt van het Boltzmann-Gibbsformalisme, een functie zijn van het aantal vrijheidsgraden en in de thermodynamische limiet zal $q \rightarrow 1$ gaan en de BGS-entropie wordt zo gerecupereerd.

Het maximaliseren van de Tsallisentropie met parameter $2 - q$ leidt tot een geparametriseerde familie van modellen die de q -exponentiële familie wordt genoemd. Deze wordt ingevoerd in Sectie 2.4.

Een andere entropiefunctionaal die belangrijk zal zijn in dit werk is de Rényi-entropiefunctionaal met parameter α [13] [14]. Deze wordt gedefinieerd als

$$\begin{aligned} I_\alpha(p(i)) &= \frac{1}{1 - \alpha} \ln \sum_i p(i)^\alpha \\ I_\alpha(p(x)) &= \frac{1}{1 - \alpha} \ln \int dx p(x)^\alpha \end{aligned} \quad (2.8)$$

met $\alpha \geq 0$. Voor $\alpha = 1$ wordt opnieuw de BGS-entropie bekomen.

2.3 Exponentiële familie

Het aantal mogelijke vormen van entropiefunctionalen is oneindig en er zijn dus evenveel kansverdelingen die een systeem in evenwicht beschrijven. Om het overzicht te behouden tussen al deze verschillende vormen zijn de statistische modellen opgedeeld in verschillende families, waarbij de kansverdelingen van eenzelfde familie dezelfde eigenschappen hebben. De meest gebruikte kansverdelingen behoren tot de exponentiële familie die hier wordt ingevoerd.

2.3.1 Definitie

Beschouw een statistisch model met Hamiltonianen $H_i(x)$ en parameters θ^i die het systeem beschrijven.

Dit model behoort tot de exponentiële familie indien de verdeling kan worden

geschreven als

$$p_\theta(x) = \frac{c(x)}{Z(\theta^k)} \exp(-\theta^k H_k(x)). \quad (2.9)$$

Hierbij is het essentieel dat de voorfactor $c(x)$ en de Hamiltonianen $H_i(x)$ niet mogen afhangen van de parameters θ^k en dat de normering $Z(\theta^k)$ geen functie is van x . De betekenis van $Z(\theta^k)$ is die van de canonieke toestandssom waaruit alle gemiddelde grootheden kunnen worden berekend via standaard statistische fysica. Bovenstaande uitdrukking kan worden herschreven door $\Phi(\theta^k) = \ln(Z(\theta^k))$ te stellen. Er komt dan

$$p_\theta(x) = c(x) \exp(-\Phi(\theta^k) - \theta^k H_k(x)). \quad (2.10)$$

De reden waarom de normering binnen de exponent wordt gebracht, is omdat dit de goede manier is om over te gaan naar een veralgemeende vorm van de exponentiële familie, zie [9]. De betekenis van de functie $\Phi(\theta^k)$ wordt in volgende sectie gegeven.

Merk op dat de vorm van de kansverdeling zoals ze hierboven staat exact dezelfde is als in uitdrukking (2.5). Elk lid van de exponentiële familie is dus automatisch een oplossing van het maximum entropie principe met de BGS-entropiefunctieaal als startpunt.

Het grote voordeel van modellen die behoren tot de exponentiële familie is dat statistische verwachtingswaarden onmiddellijk kunnen worden uitgerekend door te vertrekken van de normering van het model,

$$\begin{aligned} 1 &= \int p_\theta(x) dx \\ &= \int c(x) \exp(-\Phi(\theta^k) - \theta^k H_k(x)) dx. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Links en rechts afleiden geeft

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \theta^k} \int c(x) \exp(-\Phi(\theta^k) - \theta^k H_k(x)) dx \\ &= \int \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial \theta^k} - H_k(x) \right) c(x) \exp(-\Phi(\theta^k) - \theta^k H_k(x)) dx, \end{aligned} \quad (2.12)$$

waarbij wordt gebruikt dat $H_k(x)$ niet afhangt van θ^k .

Gebruik nu dat θ^k geen functie van x mag zijn en herschik het geheel,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta^k} = -\langle H_k(x) \rangle_\theta. \quad (2.13)$$

Canoniek ensemble

Elk model dat kan geschreven worden als een lid van de exponentiële familie (2.9) behoort tot het canoniek ensemble.

Meestal wordt dit ensemble ingevoerd aan de hand van de dichtheidsverdeling van

toestanden met energie E door de uitdrukking

$$f_\beta(E) = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta E). \quad (2.14)$$

Dit is de zogeheten Boltzmann-Gibbs factor die zegt dat bij een vaste inverse temperatuur $\beta = 1/(k_B T)$ de toestanden met een hogere energie minder waarschijnlijk zullen voorkomen. Echter, het vergelijken van uitdrukkingen (2.14) en (2.9) laat duidelijk zien dat de Boltzmann-Gibbsfactor tot de exponentiële familie behoort. Dit is de reden waarom de benamingen canonic ensemble en Boltzmann-Gibbsformalisme dikwijls door elkaar worden gebruikt.

2.3.2 Massiefunctie en variatieprincipe

De thermodynamische potentiaal die een fundamentele rol speelt in de statistische fysica is de Massiefunctie $\Phi(\theta^1, \dots, \theta^n)$. Deze wordt gedefinieerd als de Legendregetransformeerde van de entropie,

$$\Phi(\theta^1, \dots, \theta^n) = I(p) - \theta^k U_k. \quad (2.15)$$

Wanneer de entropiefunctie $I(p)$ wordt geëvalueerd in de evenwichtsverdeling komt er

$$\Phi(\theta^1, \dots, \theta^n) = S(U) - \theta^k U_k \quad (2.16)$$

met $S(U) = I(p_\theta)$ de thermodynamische entropie en $U_k = \langle H_k \rangle_\theta$.

Uit de definitie volgt er onmiddellijk een verband tussen de parameters θ^k en de bijhorende gemiddelde waarden van de grootheden H_k ,

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial \theta^k} = \langle H_k \rangle_\theta = U_k. \quad (2.17)$$

Dit is precies de relatie zoals in (2.13), maar nu in een meer algemeen geval. In het geval van de exponentiële familie komt de Massiefunctie overeen met de normalisering, maar dit is zeker niet altijd het geval.

De evaluatie van de Massiefunctie staat op deze manier centraal in de statistische fysica omdat ze de gemiddelde waarden van de experimenteel toegankelijke grootheden geeft. Dit is uiteraard analoog aan de noodzaak om een uitdrukking te vinden voor de canonieke toestandssom, omdat beide verbonden zijn door een logaritmische transformatie in het geval van de exponentiële familie.

De fysische betekenis is die van een negatieve vrije energie die *maximaal* is in evenwicht. Neem voor de eenvoud een model met enkel de temperatuur $\theta = \beta = 1/(k_B T)$ als parameter en de totale energie U als thermodynamische grootheid (“Hamiltoniaan”). De Massiefunctie in evenwicht wordt nu

$$\Phi = S - \frac{U}{T}, \quad (2.18)$$

of

$$T\Phi = TS - U = -F \quad (2.19)$$

met F de vrije energie. Het verband tussen beiden wordt dus gegeven door

$$\Phi = -\frac{F}{T}. \quad (2.20)$$

Het variatieprincipe zegt nu dat de vrije energie minimaal wordt in evenwicht en dus de Massieufunctie maximaal. In formulevorm wordt dit

$$I(p_\theta) - \theta^k \langle H_k \rangle_\theta \geq I(p) - \theta^k \langle H_k \rangle_p. \quad (2.21)$$

Indien nu alle verdelingen p tot de set X , gedefinieerd in (2.2), behoren, is dit hetzelfde als

$$I(p_\theta) \geq I(p). \quad (2.22)$$

Dit is niets anders dan het maximum entropie principe.

Het blijkt ook onmiddellijk dat dit principe zwakker is dan het variatieprincipe. Immers, uit de eis dat $p \in X$ volgt het maximum entropie principe (2.22). Het maximaal zijn van de niet-evenwichts Massieufunctie in evenwicht moet daarentegen ook gelden voor willekeurige kansverdelingen $p \notin X$.

2.3.3 Voorbeeld

Eén van de meest gekende voorbeelden van een model dat tot de exponentiële familie behoort, is de snelheidsverdeling van een individueel deeltje in een ideaal gas bij een zekere canonicke temperatuur T . De snelheidsverdeling wordt gegeven door de Maxwell-Boltzmann-distributie

$$\begin{aligned} f_\beta(v) &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} \beta^{3/2} v^2 \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{3}{2} \ln \beta - \beta \frac{mv^2}{2}\right), \end{aligned} \quad (2.23)$$

waarbij er slechts één Hamiltoniaan en parameter is, gegeven door

$$\begin{aligned} H(x) \equiv H(v) &= \frac{1}{2}mv^2 \\ \theta \equiv \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

De Massieufunctie wordt gegeven door $\Phi(\beta) = -\frac{3}{2} \ln \beta$ en toepassen van uitdrukking (2.13) geeft onmiddellijk

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle. \quad (2.25)$$

Merk op dat in het algemeen de Hamiltoniaan $H(x)$ die in het statistisch model optreedt, niet per se overeen hoeft te komen met de Hamiltoniaan die het microscopische model voorstelt van waaruit de bewegingsvergelijkingen kunnen worden opgelost.

2.4 q -exponentiële familie

De veralgemening van de BGS-entropiefunctie naar eindige systemen, gegeven door de Tsallisentropie (2.7), maakt dat de kansverdelingen die de Tsallisentropie I_{2-q} maximaal maken automatisch een veralgemening voorstellen van de exponentiële familie [4] [6].

Neem voor de eenvoud een model met slechts één parameter θ en Hamiltoniaan $H(x)$. Dit model behoort tot de q -exponentiële familie indien de verdeling kan worden geschreven als

$$p_\theta(x) = c(x) \exp_q(-\alpha(\theta) - \theta H(x)), \quad (2.26)$$

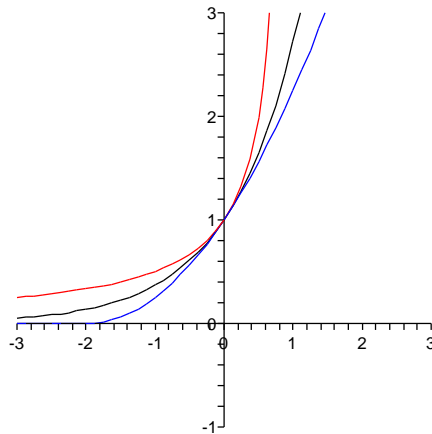
waarbij

$$\exp_q(x) = [1 + (1 - q)x]_+^{1/(1-q)} \quad (2.27)$$

met $[x]_+ = \max\{0, x\}$. $q \in \mathbb{R}$ is het getal dat aangeeft in hoeverre het systeem onder beschouwing niet-extensief is. Voor $q = 1$ reduceert de q -exponentiële familie zich tot de gewone exponentiële familie. Er geldt dus nog steeds dat $c(x), H(x)$ niet van θ mogen afhangen en dat $\alpha(\theta)$ geen functie van x mag zijn. Merk op dat nu de notatie $\alpha(\theta)$ wordt gebruikt en niet $\Phi(\theta)$ zoals in (2.10) omdat nu $\alpha(\theta)$ niet langer de Massiefunctie hoeft te zijn.

Er dient opgemerkt te worden dat de functies $\exp_q(x)$ niet I_q maximaal maken, maar wel I_{2-q} zolang $q < 2$. De verklaring daarvoor ligt in de $q \leftrightarrow (2 - q)$ dualiteit van q -vervormde functies, maar hier wordt verder niet op ingegaan omdat het niet relevant is voor dit werk.

Enkele voorbeelden van q -exponentiële functies voor verschillende waarden van q worden afgebeeld in Figuur 1.



Figuur 1: q -exponentiële functie met $q = 0.5$ (blauw), $q = 1$ (zwart), $q = 2$ (rood).

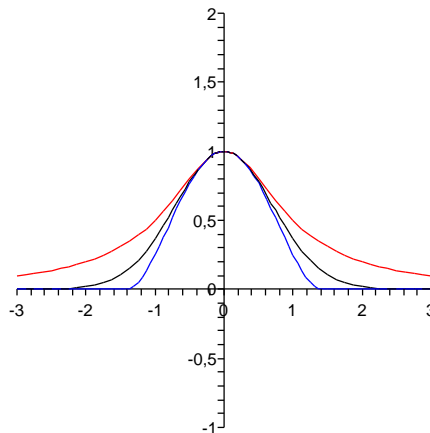
In het algemeen zal de niet-extensiviteitsparameter q een functie zijn van het aantal vrijheidsgraden: $q = q(N)$. In het bijzonder zal $q = 1$ worden, enkel in de limiet $N \rightarrow \infty$. Het canoniek ensemble vormt dus een goede beschrijving voor

systemen in de thermodynamische limiet, maar wanneer er sprake is van eindige systemen, zal $q \neq 1$ en de q -exponentiële familie zal beter geschikt zijn.

Afhankelijk van de waarde van q zal $\exp_q(x)$ een ander gedrag vertonen: voor $q > 1$ verloopt $\exp_q(x)$ volgens een machtswet en niet langer exponentieel. Dit maakt dat de verdelingen van dit type langere staarten zullen hebben en dus onder andere van toepassing zullen zijn voor de studie van de theorie van de grote afwijkingen.

In het geval $q < 1$ wordt door de maximumfunctie in de definitie $\exp_q(x) = 0$ vanaf een bepaalde waarde van x . Er komt een soort natuurlijke cut-off tevoorschijn en dit soort regime komt regelmatig voor in de context van geïsoleerde systemen, waar de cut-off een wiskundige vertaling is van het feit dat er behouden grootheden zijn.

Neem als voorbeeld Figuur 2 waar een q -Gaussische functie $f(x) = \exp_q(-x^2)$ wordt getoond voor verschillende waarden van q . Deze verdeling komt onder andere voor bij een ideaal gas van N deeltjes in het microcanoniek ensemble, waarbij vanuit een uniforme verdeling $N - 1$ vrijheidsgraden worden uitgeïntegreerd. De snelheidsverdeling voor het ene deeltje van interesse is dan een q -Gauss. In het geval $q < 1$ toont een cut-off aan dat het ene deeltje niet meer energie kan bezitten dan de totale energie aanwezig in het systeem. Voor $q = 1$ zal de Maxwell-Boltzmannverdeling worden gerecupereerd.



Figuur 2: $\exp_q(-x^2)$ met $q = 0.5$ (blauw), $q = 1$ (zwart), $q = 2$ (rood).

Voor $q = 2$ komt $\exp_2(-x^2)$ overeen met een Lorentzcurve die wordt gebruikt om spectraallijnen of resonantiecurves van elementaire deeltjes te beschrijven,

$$\begin{aligned} f(x) &\propto \frac{1}{a^2 + x^2} \\ &= \frac{1}{x^2} \frac{1}{1 + a^2/x^2} \\ &= \frac{1}{x^2} \left(1 - \left(-\frac{a^2}{x^2} \right) \right)^{-1} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{x^2} \exp_2 \left(-\frac{a^2}{x^2} \right). \quad (2.28)$$

In dit voorbeeld is $H(x) = 1/x^2$ en de parameter $\theta = a^2$ beschrijft de halve breedte op halve hoogte van de spectraallijn.

Tot slot wordt de inverse van de q -exponentiële functie gegeven. Dit is het q -logaritme gedefinieerd door

$$\frac{d}{du} \ln_q(u) = \frac{1}{u^q} \quad u > 1, \quad (2.29)$$

of nog

$$\begin{aligned} \ln_q(u) &= \int_1^u \frac{dy}{y^q} \\ &= \frac{1}{1-q} (u^{1-q} - 1). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Voor grote u en $1 < q$ divergeert het q -logaritme niet, maar gaat naar $1/(q-1)$. Op een gelijkaardige manier gaat voor kleine u en voor $0 < q < 1$ het q -logaritme naar $-1/(1-q)$. Voor meer details in verband met de eigenschappen van de q -exponentiële familie en voorbeelden, zie [9] [11].

2.5 Faseruimte en ensembles

Om de definitie van het microcanoniek ensemble voor te bereiden, wordt in deze sectie kort het begrip van de faseruimte herhaald.

2.5.1 Concept

De thermodynamica heeft als doel fenomenologische verbanden te leggen tussen macroscopische thermodynamische grootheden (bv. druk, volume, interne energie, ...). De statistische fysica vertrekt echter van de microscopische realisaties (microtoestanden) die aanleiding geven tot die bepaalde macroscopische toestand (macrotoestand).

Neem als voorbeeld van een macrotoestand een systeem bestaande uit een vast aantal deeltjes N en een constante totale energie U . Deze totale energie kan op talrijke manieren verdeeld worden over de verschillende deeltjes. Zo kan elk deeltje precies evenveel energie krijgen, maar het is evengoed mogelijk dat de totale energie U in één enkel deeltje zit, waarbij de overige deeltjes energie nul hebben. Dit zijn twee verschillende voorbeelden van microtoestanden die tot dezelfde macrotoestand leiden.

De faseruimte is niets anders dan de hogerdimensionale ruimte waarin deze microtoestanden worden voorgesteld als punten en waarbij de assen van deze ruimte de vrijheidsgraden zijn die de toestanden van de individuele deeltjes beschrijven. In het geval de microtoestand van elk deeltje kan worden voorgesteld door drie impulscomponenten en drie positiecomponenten, is de dimensie van de faseruimte voor een N -deeltjessysteem $6N$.

De dynamica van de deeltjes wordt beschreven door de bewegingsvergelijkingen

en de evolutie van het systeem op microscopische schaal vormt dus een pad in de faseruimte. Eén van de bekendste voorbeelden hiervan is de ellips in de (p, q) -faseruimte van de één-dimensionale harmonische oscillator.

2.5.2 Ensembles en ergodiciteit

De definitie van een ensemble volgt nu uit het concept van de faseruimte als volgt:

“Een ensemble is de verzameling van alle punten in de faseruimte die aanleiding geven tot dezelfde macrotoestand.”

Omdat het onmogelijk is om de microtoestanden van het systeem te kennen, dient er vrede genomen te worden met de gemiddelde waarden van de macroscopische grootheden. Het blijkt dat het nemen van ensemblegemiddeldes, waarbij wordt uitgemiddeld over alle punten in de faseruimte, dikwijls voordeliger is omdat dit niet de oplossingen van de bewegingsvergelijkingen vereist. Meestal zal dus het ensemblegemiddelde gebruikt worden. Daarbij wordt steeds een aanname gemaakt, bekend als de ergodestelling, die zegt dat het ensemblegemiddelde en het tijdsge-middelde over paden in de faseruimte dezelfde uitkomst geven,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t), p(t)) = \int_{\Gamma} dq dp A(q, p) \quad (2.31)$$

met Γ de faseruimte.

Merk op dat voor voldoende lange tijden het redelijk is te veronderstellen dat het systeem alle punten van de faseruimte aandoet. Echter, in de context van geïsoleerde systemen is het net de bedoeling om op korte tijden metingen te gaan doen, opdat invloeden van buitenaf verwaarloosd kunnen worden. Hierdoor zal de aanname van ergodiciteit dikwijls niet opgaan. Dit is een bijkomend probleem voor het microcanoniek ensemble dat geïsoleerde systemen beschrijft.

2.6 Microcanoniek ensemble

2.6.1 Definitie

Het onderscheid tussen de verschillende statistische ensembles (microcanoniek, canonic, grootcanoniek) wordt gemaakt door voor de verschillende ensembles andere gewichten toe te kennen aan de punten in de faseruimte.

Het microcanoniek ensemble wordt op deze manier gedefinieerd door aan alle punten in de faseruimte eenzelfde gewicht te geven:

“Alle punten in de faseruimte, die eenzelfde macroscopische toestand realiseren, treden op met gelijke kans.”

Stel x de stochastische variabele van interesse (denk aan posities en impulsen), dan wordt de waarschijnlijkheidsdichtheid van punten in de faseruimte nu gegeven door

$$f_E(x) \propto \delta(E - H(x)). \quad (2.32)$$

Op een meer abstracte manier vertaalt deze formule zich als het feit dat het systeem zich ergens op een energie-hypervlak bevindt in de faseruimte, waarop de

totale energie E vast is. Neem als voorbeeld een systeem bestaande uit één enkel vrij deeltje in drie dimensies waarvoor de Hamiltoniaan evenredig is met $|\mathbf{p}|^2$. Wanneer de totale energie vastligt, ligt ook de grootte van de impuls vast en is het oppervlak van constante energie een bolschil in de driedimensionale impulsruimte. De evenredigheid wordt een gelijkheid door een constante in te voeren door normalisering van de dichtheid. Integreren over de volledige faseruimte moet immers een totale kans van één geven.

$$\begin{aligned} f_E(x) &= \frac{1}{\int dx \delta(E - H(x))} \delta(E - H(x)) \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \delta(E - H(x)), \end{aligned} \quad (2.33)$$

waarbij $\omega(E) = \int dx \delta(E - H(x))$ de toestandsdichtheid is of microcanonieke partitiesom. Deze telt de ontarding of het aantal toestanden in de faseruimte die een totale energie E hebben.

Uit de definitie (2.33) blijkt dat de totale energie behouden is en er kunnen dus geen interacties optreden met de omgeving die mogelijke fluctuaties van de energie veroorzaken. Dit is precies de fysische interpretatie van het microcanoniek ensemble: het beschrijft systemen die perfect geïsoleerd zijn en waarvoor dus behouden grootheden bestaan. In praktijk komt de isolatie van de omgeving overeen met metingen die op voldoende korte tijdschaal plaatsvinden, zodat externe factoren op die tijdschaal verwaarloosd kunnen worden.

Omdat er meerdere van deze behouden grootheden kunnen zijn, volgt een veralgemening van (2.33) door

$$f(x) = \frac{c(x)}{\omega(E)} \prod_k \delta(E_k - H_k(x)) \quad (2.34)$$

met normalisatie

$$\omega(E) = \int dx c(x) \prod_k \delta(E_k - H_k(x)) \quad (2.35)$$

met gegeven waarden voor E_k .

In dit werk wordt enkel de totale energie als behouden grootheid in rekening gebracht.

2.6.2 Thermodynamische entropie

De thermodynamische entropie wordt gegeven door de entropiefunctieaal te evalueren met de evenwichtsverdeling.

Voor het microcanoniek ensemble (2.33) werd aan alle toestanden van het ensemble eenzelfde kans gegeven. Omdat het totaal aantal mogelijk toestanden werd gegeven door de microcanonieke partitiesom $\omega(E)$, is in dit geval $p_i = 1/\omega(E)$. Deze uitdrukking invullen in (2.3) leidt tot de thermodynamische entropie voor een gesloten systeem,

$$S(E) = k_B \ln \omega(E). \quad (2.36)$$

De bekende formule die op Boltzmann's graf staat, is dus enkel geldig voor geïsoleerde systemen.

Er zijn echter redenen om aan te nemen dat deze uitdrukking voor thermodynamische microcanonieke entropie niet goed is, zie onder andere [15]. Een voorbeeld wordt gegeven door de harmonische oscillator waarvoor de toestandsdichtheid constant is. Dan is $S(E) = \ln(c)$ en de inverse temperatuur wordt dan $1/T = dS/dU = 0$. Hieruit volgt dat de temperatuur van de harmonische oscillator oneindig is.

Dikwijls wordt als alternatief de gemodificeerde Boltzmannentropie gebruikt, die wordt gedefinieerd als

$$S(E) \equiv k_B \ln \Omega(E) \quad (2.37)$$

met $\Omega(E) = \int^E dx \omega(x)$ de integraal van de toestandsdichtheid. Het zal blijken dat deze uitdrukking geen aanleiding geeft tot de bovenstaande problemen maar in het algemeen tot correcte resultaten leidt. Dit wordt bevestigd door de uitwerking van een voorbeeld in Sectie 5. Via thermodynamische dualiteitsrelaties kan uit bovenstaande uitdrukking onmiddellijk een formule worden gevonden die de thermodynamische temperatuur van een geïsoleerd systeem voorstelt,

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = k_B \frac{\omega(E)}{\Omega(E)}, \quad (2.38)$$

of nog

$$k_B T = \frac{\Omega(E)}{\omega(E)}. \quad (2.39)$$

In het vervolg wordt steeds $k_B = 1$ verondersteld.

3 Doelstelling van dit werk

Het singuliere karakter van de microcanonieke verdelingsfunctie (2.33) maakt dat het weinig aantrekkelijk is om met deze uitdrukking te werken. Om die reden wordt een subsysteem ingevoerd, dat enkel uit de posities van de deeltjes bestaat. Er wordt eerst aangetoond dat de dichtheidsverdeling voor de posities van dit configurationele deelsysteem, in het geval van een klassieke Hamiltoniaan, een q -exponentiële verdeling is (2.27). Door enkel de posities te beschouwen, wordt dus de moeilijkheid verholpen om te werken met de singuliere verdeling.

Vervolgens wordt het configurationele deelsysteem in thermisch contact beschouwd met een eindig warmtebad, dat wordt vertegenwoordigd door het subsysteem bestaande uit de impulsen. Op deze manier kan het configurationele deelsysteem worden beschreven door middel van een canonieke Tsallisverdeling, die een veralgemening is van de Boltzmann-Gibbsverdeling naar eindige systemen.

3.1 Microcanonieke temperatuur

Elke q -exponentiële verdeling is het resultaat van een maximum entropie principe, waarbij in dit geval de entropie wordt gegeven door I_{2-q}^{Tsallis} . Bij het maximaliseren van de entropie wordt een Lagrangemultiplicator θ ingevoerd die de controleparameter is voor de gemiddelde potentiële energie en in het bijzonder stelt zich nu de vraag of deze parameter θ overeenkomt met de inverse temperatuur van het configurationele deelsysteem. De reden daarvoor is de analogie met de uitdrukking van de Boltzmann-Gibbsverdeling voor systemen in de thermodynamische limiet met inverse canonieke temperatuur β . Schematisch ziet dit er als volgt uit:

| Canoniek | Microcanoniek-configurationeel |
|----------------------------------|---|
| $f(x) \propto \exp(-\beta H(x))$ | $f^{\text{conf}}(x) \propto \exp_q(-\theta \mathcal{V}(x))$ |
| $\beta = 1/T_{\text{canoniek}}$ | $\theta \stackrel{?}{=} 1/T_{\text{microcanoniek}}^{\text{conf}}$ |

De uitdrukking voor de thermodynamische temperatuur wordt gevonden via de uitdrukking voor de thermodynamische entropie op volgende manier: $\frac{dS^{\text{conf}}}{dU^{\text{conf}}} = \frac{1}{T^{\text{conf}}}$ met U^{conf} de gemiddelde potentiële energie. Een eerste doel van deze verhandeling, dat samenhangt met de vraag of θ de inverse configurationele temperatuur is, is dus een entropiefunctieaal te vinden die aanleiding geeft tot een temperatuur voor het configurationele deelsysteem. Dit wordt uitgewerkt in Sectie 4.3.

3.2 Microcanonieke faseovergangen

De vraag die onmiddellijk kan worden gesteld is of de keuze van entropie, die aanleiding geeft tot de correcte thermodynamische temperatuur, ook de juiste entropie is om faseovergangen te beschrijven. Immers, de grootheid waaruit blijkt of er een faseovergang optreedt binnen het configurationele deelsysteem, is de vrije energie $F^{\text{conf}} = U^{\text{conf}} - T^{\text{conf}} S^{\text{conf}}$. Aan de hand van een voorbeeld in Sectie 5 wordt duidelijk dat de keuze van entropie die gemaakt wordt in Sectie 4.3 de juiste is.

4 Resultaten

In deze sectie worden de inleidende begrippen in de context van eindige systemen gebruikt. Zo wordt de configuratieve verdelingsfunctie van een klassiek gas berekend. Deze blijkt tot de q -exponentiële familie te behoren. Er wordt een voorbeeld uitgewerkt waarin wordt onderzocht of de parameter θ , die in de verdelingsfunctie van het configuratieve deelsysteem opduikt, ook werkelijk kan geassocieerd worden met de inverse temperatuur van dit deelsysteem. Deze resultaten geven op hun beurt aanleiding tot een bewijs van de equipartitiewet.

4.1 Configuratieve verdelingsfunctie voor Hamiltonianen kwadratisch in de momenta

Beschouw een klassiek gas van N deeltjes in het microcanoniek ensemble, beschreven door een algemene Hamiltoniaan met verkorte notatie

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (4.1)$$

met \mathbf{q}_j de positie van het j -de deeltje en \mathbf{p}_j zijn canoniek toegevoegde impuls. De configuratieve verdelingsfunctie wordt gevonden door de momenta uit de singuliere verdelingsfunctie, gedefinieerd in (2.33), te integreren,

$$\begin{aligned} f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N f_U(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})). \end{aligned} \quad (4.2)$$

De constante a wordt ingevoerd om dimensieredenen.

De normering is zodanig dat

$$1 = \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}). \quad (4.3)$$

In zijn eenvoudigste vorm is de Hamiltoniaan kwadratisch in de momenta en wordt dan gegeven door

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|^2 + \mathcal{V}(\mathbf{q}). \quad (4.4)$$

$\mathcal{V}(\mathbf{q})$ stelt de potentiële energie voor tussen de deeltjes onderling en tussen de deeltjes en de randen van het systeem en is enkel een functie van de posities van de deeltjes, die opgesloten zijn in een volume V .

Zij $B(3N)$ het volume van een sfeer met straal 1 in $3N$ dimensies. Een extra aanname wordt gemaakt waarbij enkel de totale energie U van het systeem behouden is. De configuratieve verdelingsfunctie wordt dan

$$f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) = \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{a}{\hbar}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} \frac{d}{dU} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \Theta \left(U - \mathcal{V}(\mathbf{q}) - \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|^2 \right) \\
&= \left(\frac{a}{\hbar}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} B(3N) \frac{d}{dU} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{3N/2} \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{a}{\hbar}\right)^{3N} \frac{3N}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} B(3N) [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{\frac{3}{2}N-1} \\
&= \exp_q(-\alpha(\theta) - \theta \mathcal{V}(\mathbf{q})). \tag{4.5}
\end{aligned}$$

De gedetailleerde uitwerking is terug te vinden in Appendix A.1.

De laatste stap volgt uit het gebruik van de definitie van q -exponentiële familie (2.27). Merk op dat de Hamiltoniaan die in de algemene definitie staat, nu gegeven wordt door de potentiële energie $\mathcal{V}(\mathbf{q})$ en niet de totale Hamiltoniaan van het model.

Verder is in bovenstaande uitdrukking

$$\begin{aligned}
\theta &= \frac{1}{1-q} \frac{1}{[\Gamma(3N/2) \omega(U)]^{1-q}} \left(\frac{2\pi m a^2}{\hbar^2} \right)^{2-q} \\
\alpha(\theta) &= \frac{3}{2}N - 1 - \theta U \\
q &= 1 - \frac{2}{3N-2}. \tag{4.6}
\end{aligned}$$

Uit het verband tussen N en q blijkt dat enkel in de thermodynamische limiet $q = 1$ zal worden en de verdelingsfunctie wordt een Boltzmann-Gibbsverdeling [16]. De eindige grootte van het systeem resulteert echter in een q -exponentiële verdeling waarvoor andere eigenschappen gelden, zie Sectie 2.4.

De conclusie is dat de configuratieve verdelingsfunctie voor een Hamiltoniaan die kwadratisch is in de momenta, steeds tot de q -exponentiële familie behoort. Dit resultaat zal gebruikt worden in de voorbeelden die volgen.

4.2 Equipartitie

In praktijk wordt de temperatuur meestal geassocieerd met de gemiddelde kinetische energie van de deeltjes van het systeem en de equipartitiewet zegt dat aan elke kinetische vrijheidsgraad eenzelfde hoeveelheid energie wordt toegekend.

Voor een klassieke Hamiltoniaan, kwadratisch in de momenta, kan de gemiddelde kinetische energie eenvoudig worden berekend.

Vertrek om te beginnen van de definitie van de Massieufunctie voor het configuratieve deelsysteem,

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}(\theta) &= \tilde{S}^{\text{conf}} - \theta U^{\text{conf}} \\
&= \frac{1}{1-q} - \frac{\theta}{2-q} (U - U^{\text{conf}}) - \theta U^{\text{conf}} \\
&= \frac{1}{1-q} - \frac{1}{2-q} \theta U - \frac{1-q}{2-q} \theta U^{\text{conf}}. \tag{4.7}
\end{aligned}$$

De uitdrukking voor \tilde{S}^{conf} in de eerste stap staat uitgewerkt in Appendix A.2.

Voor de eenvoud wordt verondersteld dat $\omega(U)$ een strikt monotone functie is van

U , zodat U als functie van θ kan verkregen worden. Dan is volgens (2.13)

$$\begin{aligned}
-U^{\text{conf}} &= \frac{d\tilde{\Phi}}{d\theta} \\
&= \frac{d\tilde{\Phi}}{dU} \frac{dU}{d\theta} \\
&= \left[\frac{1}{2-q} \frac{d\theta}{dU} (U^{\text{conf}} - U) + \frac{\theta}{2-q} \left(\frac{dU^{\text{conf}}}{dU} - 1 \right) \right] \frac{dU}{d\theta} \\
&+ \left[-\frac{d\theta}{dU} U^{\text{conf}} - \theta \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} \right] \frac{dU}{d\theta}. \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Dit is hetzelfde als

$$\begin{aligned}
(2-q)\theta \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} \frac{dU}{d\theta} &= -(U - U^{\text{conf}}) + \theta \frac{dU}{d\theta} \left(\frac{dU^{\text{conf}}}{dU} - 1 \right) \\
(1-q)\theta \frac{dU}{d\theta} \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} &= -(U - U^{\text{conf}}) - \theta \frac{dU}{d\theta} \\
(1-q) \frac{dU^{\text{conf}}}{d\theta} &= -(U - U^{\text{conf}}) \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dU} - 1 \\
&= (1-q) (U - U^{\text{conf}}) \frac{\omega(U)'}{\omega(U)} - 1, \tag{4.9}
\end{aligned}$$

met $\omega(U)'$ de afgeleide van $\omega(U)$.

De laatste stap volgt door de uitdrukking van $\theta(U)$ te gebruiken, gegeven in (4.6).

Het volgende is ook waar (noteer voor de eenvoud $\omega(U) = \omega$),

$$\frac{d}{dU} (\omega \cdot (U - U^{\text{conf}})) = \omega' \cdot (U - U^{\text{conf}}) + \omega \cdot \left(1 - \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} \right), \tag{4.10}$$

of nog

$$\omega' = \frac{1}{U - U^{\text{conf}}} \frac{d}{dU} (\omega \cdot (U - U^{\text{conf}})) - \frac{\omega}{U - U^{\text{conf}}} \left(1 - \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} \right). \tag{4.11}$$

Deze uitdrukking kan ingevuld worden in (4.9) en levert dan

$$\begin{aligned}
\frac{dU^{\text{conf}}}{dU} &= \left[\frac{1}{\omega} \frac{d}{dU} (\omega \cdot (U - U^{\text{conf}})) - \left(1 - \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} \right) \right] - \frac{1}{1-q} \\
\Rightarrow 0 &= \frac{1}{\omega} \frac{d}{dU} (\omega \cdot (U - U^{\text{conf}})) - \frac{2-q}{1-q}. \tag{4.12}
\end{aligned}$$

Dit integreren leidt uiteindelijk tot

$$\begin{aligned}
U - U^{\text{conf}} = U^{\text{kin}} &= \frac{2-q}{1-q} \frac{1}{\omega(U)} \int dU \omega(U) \\
&= \frac{2-q}{1-q} \frac{\Omega(U)}{\omega(U)}. \tag{4.13}
\end{aligned}$$

Maak vervolgens gebruik van het verband tussen N en q , wat maakt dat

$$U^{\text{kin}}(U) = \frac{3N}{2} \frac{\Omega(U)}{\omega(U)}. \quad (4.14)$$

Hierin is $\Omega(U)$ de integraal van de toestandsdichtheid. De integratieconstante wordt zodanig gekozen dat $\Omega(U) = 0$ voor $U = U_{\text{min}}$. Dit is hetzelfde als zeggen dat de kinetische energie verdwijnt in de grondtoestand. De gemiddelde kinetische energie als verhouding tussen Ω en ω werd reeds gevonden in [17] en [18].

Indien de verhouding $\Omega(U)/\omega(U)$ als definitie van microcanonieke temperatuur wordt genomen, volgt uit bovenstaande uitdrukking onmiddellijk

$$U^{\text{kin}} = \frac{3N}{2} T \quad (k_B = 1). \quad (4.15)$$

Dit is precies de equipartitiewet die het verband legt tussen de gemiddelde kinetische energie en de temperatuur van het systeem. De enige voorwaarde op de geldigheid van de formule is dat de Hamiltoniaan onder beschouwing kwadratisch moet zijn in de momenta. Het bewijs maakt immers gebruik van de uitdrukkingen in (4.6).

4.3 Temperatuur voor het configurationele deelsysteem

In deze sectie wordt een uitdrukking gezocht voor de configurationele temperatuur, welke het eerste doel is van deze verhandeling.

Vergelijking (4.6) geeft een uitdrukking voor de parameter θ via de toestandsdichtheid. Het meest eenvoudige om na te gaan of θ overeenstemt met de inverse temperatuur voor het configurationele deelsysteem is een voorbeeld uit te werken, waarvoor de toestandsdichtheid eenvoudig uit te rekenen is.

4.3.1 Voorbeeld: $3N$ onafhankelijke harmonische oscillatoren

Beschouw een set van $3N$ onafhankelijke harmonische oscillatoren, waarbij de potentiële energie in (4.4) nu wordt gegeven door

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{3N} \omega_j^2 \mathbf{q}_j^2. \quad (4.16)$$

De integraal van de toestandsdichtheid kan onmiddellijk berekend worden, zie Appendix A.3.

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_{3N} \\ &\quad \times \Theta \left(U - \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} \mathbf{p}_j^2 - \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{3N} \omega_j^2 \mathbf{q}_j^2 \right) \\ &= \frac{1}{(3N)! \prod_{j=1}^{3N} \omega_j} \left(\frac{2\pi U}{h} \right)^{3N}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Omdat de Hamiltoniaan kwadratisch is in de momenta, kunnen de relaties uit (4.6) gebruikt worden. Er komt

$$\frac{1}{\theta} = (1 - q) \left[\frac{\Gamma(3N/2)}{\Gamma(3N)} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j} \left(\frac{2\pi}{h} \right)^{3N} U^{3N-1} \right]^{1-q}. \quad (4.18)$$

Omdat het systeem onder beschouwing bestaat uit de posities van de deeltjes, die zich in thermisch evenwicht bevinden met het impulsbad, zie Sectie 3, wordt verwacht dat in de thermodynamische limiet de parameter θ gelijk wordt aan de inverse canonieke temperatuur β .

Voor $N \rightarrow \infty$ kunnen de gammafuncties benaderd worden door

$$\frac{\Gamma(3N/2)}{\Gamma(3N)} \sim \sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2}. \quad (4.19)$$

Zie Appendix A.4 voor de volledige uitwerking.

Indien nog voor alle j dezelfde waarde ω wordt gekozen, komt er

$$\frac{1}{\theta} \sim e \left(\frac{2\pi U}{h\omega 3N} \right)^2. \quad (4.20)$$

Hieruit blijkt dat θ niét voldoet als inverse temperatuur voor het configurationele deelsysteem. Immers, θ^{-1} schaalt kwadratisch met de totale energie en voor een canoniek ensemble met $3N$ vrijheidsgraden wordt de inverse temperatuur β gegeven door

$$\frac{1}{\beta} = \frac{U}{3N}. \quad (4.21)$$

Het is duidelijk dat $\theta \neq \beta$. Een conclusie die daarmee samenhangt, is dat de grootheid \tilde{S}^{conf} , waaruit θ volgt via $d\tilde{S}^{\text{conf}}/dU^{\text{conf}}$, duidelijk niet de thermodynamische entropie is, net omwille van (4.20). Dit is de reden waarom reeds vanaf het begin deze grootheid met een tilde werd genoteerd, om verwarring met de thermodynamische entropie te vermijden.

Uit de eis dat θ gelijk moet worden aan β in de thermodynamische limiet, is het mogelijk een monotone functie te vinden die het verband geeft tussen de thermodynamische entropie S^{conf} en de grootheid \tilde{S}^{conf} .

De entropiefunctie die het correcte thermodynamische resultaat levert via $\beta = dS/dU$ zodat (4.21) voldoet, wordt gevonden via integratie van deze uitdrukking,

$$S^{\text{conf}} = 3N \ln 2U^{\text{conf}} + A, \quad (4.22)$$

met A een constante. Hierbij is gebruik gemaakt van $U^{\text{kin}} = U^{\text{conf}} = U/2$ voor een harmonische oscillator.

Nu is ook

$$\frac{d\tilde{S}^{\text{conf}}}{dU^{\text{conf}}} = \theta. \quad (4.23)$$

Via integratie impliceert (4.20) nu dat

$$\tilde{S}^{\text{conf}} \sim -\frac{1}{e} \left(\frac{h\omega}{4\pi} \right)^2 \frac{(3N)^2}{U^{\text{conf}}} + \text{constante.} \quad (4.24)$$

Uit (4.22) en (4.24) volgt dat de relatie tussen S^{conf} en \tilde{S}^{conf} logaritmisch is. In het bijzonder is $S^{\text{conf}} = \xi(\tilde{S}^{\text{conf}})$, met $\xi(x)$ van de vorm $\xi(x) = -3N \ln(B - x) + C$, met constanten B en C .

Het logaritme in het rechterlid lijkt te suggereren dat de Rényi-entropie (2.8) de correcte uitdrukking is om van te vertrekken.

Het verband tussen de Rényi-entropie $I_\alpha^{\text{Rényi}}(f)$ en Tsallisentropie $I_q^{\text{Tsallis}}(f)$ wordt gegeven door $I_\alpha^{\text{Rényi}}(f) = \xi(I_q^{\text{Tsallis}}(f))$ met

$$\xi(x) = -\frac{1}{1-q} \ln[(2-q)(1-(1-q)x)]. \quad (4.25)$$

Het bewijs hiervan is terug te vinden in Appendix A.5.

De afgeleide van $\xi(x)$ wordt gegeven door

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{2-q}{(2-q)(1-(1-q)x)}. \quad (4.26)$$

De noemer is steeds positief omdat het een argument is van een logaritme. De teller daarentegen kan, afhankelijk van de waarde van q , zowel positief als negatief zijn. Voor $q < 2$ is het verband monotoon stijgend en de opmerking in Sectie 2.2.2 zegt dan dat voor het maximum entropie principe zowel de Rényi-entropie I_α als de Tsallisentropie I_q aanleiding geven tot dezelfde evenwichtsverdeling. Uiteraard leveren ze beiden verschillende uitkomsten, maar wel voor hetzelfde statistische model. Er kan echter maar één van beiden bevredigende resultaten geven.

Nu kan in (4.24) de constante $= 1/(1-q)$ worden gekozen. Dan komt er

$$\begin{aligned} \xi(\tilde{S}^{\text{conf}}) &= \frac{1}{q-1} \ln \left[(2-q) \left(1 - (1-q) \left(-\frac{1}{e} \left(\frac{h\omega}{4\pi} 3N \right)^2 \frac{1}{U^{\text{conf}}} + \frac{1}{1-q} \right) \right) \right] \\ &= \frac{1}{q-1} \left(\ln \frac{1}{U^{\text{conf}}} + C' \right) \\ &= \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \left(\ln U^{\text{conf}} + C' \right). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Dit geeft als resultaat voor de inverse temperatuur, met $S^{\text{conf}} \equiv \xi(\tilde{S}^{\text{conf}})$,

$$\frac{dS^{\text{conf}}}{dU^{\text{conf}}} = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{U^{\text{conf}}} = \frac{3N-2}{U} \simeq \frac{3N}{U}. \quad (4.28)$$

In tegenstelling tot (4.20) is dit wel een aannemelijk resultaat omdat het voorspelt dat de temperatuur evenredig is met de totale energie, zoals canoniek het geval is. Op deze manier vallen θ en β samen.

Dit voorbeeld toont al een eerste keer aan dat de parameter θ die voorkomt in (4.5) niet zal voldoen als inverse temperatuur voor het configurationele deelsysteem. Als

alternatief wordt de Rényi-entropie voorgesteld, die wel een correct resultaat geeft en dus de kandidaat is voor de thermodynamische entropie van het configuratieve deelsysteem [16].

4.3.2 Rényi-entropie als thermodynamische entropie voor het configuratieve deelsysteem

Het voorbeeld van de $3N$ harmonische oscillators suggereert dat de Rényi-entropiefunctie $I_\alpha(f)$, geëvalueerd in de evenwichtsverdeling $f^{\text{conf}}(\mathbf{q})$, de thermodynamische entropie is voor het configuratieve deelsysteem beschreven door een Tsallisverdeling.

Om na te gaan of dit meer algemeen geldig is, wordt de uitdrukking voor de configuratieve temperatuur berekend, vertrekkende van

$$S_{\text{Rényi}}^{\text{conf}} = I_\alpha(f^{\text{conf}}(\mathbf{q})) = \frac{1}{q-1} \ln \left[(1-q)\theta U^{\text{kin}} \right]. \quad (4.29)$$

De uitwerking van bovenstaande uitdrukking is terug te vinden in Appendix A.6, waarbij de enige aanname is dat $f^{\text{conf}}(\mathbf{q})$ tot de q -exponentiële familie behoort en dat de parameters worden gegeven door (4.6).

De configuratieve temperatuur wordt nu gegeven door

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^{\text{conf}}} &= \frac{dS_{\text{Rényi}}^{\text{conf}}}{dU^{\text{conf}}} \\ &= \frac{1}{q-1} \frac{1}{\theta U^{\text{kin}}} \left(\frac{d\theta}{dU} U^{\text{kin}} + \theta \frac{dU^{\text{kin}}}{dU} \right) \frac{dU}{dU^{\text{conf}}}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Nu is $dU^{\text{conf}}/dU = 1 - dU^{\text{kin}}/dU$ en via formules (4.6) en (4.14) kan deze uitdrukking worden uitgewerkt tot (zie Appendix A.7)

$$\frac{1}{T^{\text{conf}}} = \frac{\omega(U)}{\Omega(U)}, \quad (4.31)$$

of nog

$$T^{\text{conf}} = \frac{\Omega(U)}{\omega(U)}. \quad (4.32)$$

Deze uitdrukking geeft de configuratieve temperatuur en uit het voorbeeld van de $3N$ harmonische oscillators is het duidelijk dat $\theta \neq 1/T^{\text{conf}}$. Beiden zijn echter wel verbonden door uitdrukking (4.25).

De vergelijking van dit resultaat met uitdrukking (4.14) toont aan dat de temperatuur van het configuratieve deelsysteem dezelfde is als die van het kinetische subsysteem. Beide subsystemen bevinden zich in thermisch evenwicht en de identificatie van de temperatuur met de verhouding $\Omega(U)/\omega(U)$, die tot de equipartitiewet leidt, blijft geldig in het microcanoniek ensemble.

Dit resultaat toont eveneens aan dat de configuratieve temperatuur samenvalt met de temperatuur van het volledige systeem via uitdrukking (2.37). Dit is een argument in het voordeel van gemodificeerde Boltzmann-Gibbsentropie.

Op deze manier is niet de Tsallisentropie, maar wel de Rényi-entropie (2.8) de

natuurlijke keuze van entropie voor het configurationele deelsysteem, beschreven door een q -exponentiële functie.

5 Microcanonieke faseovergangen: de slinger

De studie van veeldeeltjessystemen gebeurt meestal in het canoniek of grootcanoniek ensemble en de resultaten kunnen in elkaar omgezet worden omdat de ensembles in de thermodynamische limiet equivalent zijn. Voor kleine systemen daarentegen gaat de equivalentie van ensembles niet langer op en het wordt nu interessant om het microcanoniek ensemble te bestuderen.

In deze sectie wordt de mogelijkheid tot faseovergangen onderzocht in het microcanoniek ensemble aan de hand van een expliciet voorbeeld met een klein aantal vrijheidsgraden. De resultaten uit voorgaande secties zullen worden gebruikt om het temperatuursgedrag en de vrije energie, van zowel het volledige systeem als het configuratieve deelsysteem, te onderzoeken.

Het model onder beschouwing is een geïsoleerde slinger waarbij een deeltje met lage energieën een librerende beweging maakt. Indien de energie voldoende groot wordt, zal de libratie overgaan in een volledige rotatie. Beiden, de libratie en de rotatie, vormen de twee verschillende fases.

De Hamiltoniaan voor dit model is

$$H = \frac{p^2}{2I} - \alpha^2 I \cos \varphi. \quad (5.1)$$

I is het traagheidsmoment en α bepaalt de sterkte van de potentiaal. In wat volgt wordt $\alpha = I = 1$ gesteld, omdat enkel het kwalitatieve gedrag van het model van belang is.

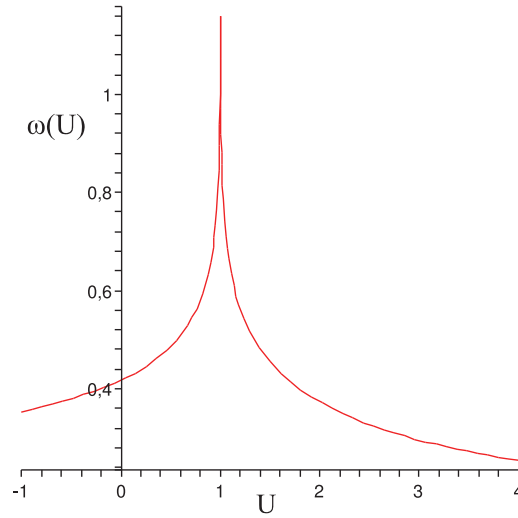
De microcanonieke partitiesom of toestandsdichtheid wordt gegeven door

$$\omega(E) = \frac{2\sqrt{2}}{\epsilon\alpha} \omega_0(E/\alpha^2 I), \quad (5.2)$$

met

$$\omega_0(u) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \int_0^1 dx \frac{1}{\sqrt{x}} \frac{1}{\sqrt{1-x}} \frac{1}{\sqrt{1-u+(1+u)x}} & \text{als } |u| < 1 \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \frac{1}{\sqrt{x+u}} & \text{als } u > 1. \end{cases} \quad (5.3)$$

Merk op dat in het geval $u > 1$ de uitdrukking met een factor 2 verschilt van de oorspronkelijke versie [15]. De toestandsdichtheid wordt weergegeven in Figuur 3. In de grondtoestand $u = -1$ is de toestandsdichtheid een constante verschillend van nul. Voor grote u is $\omega(u) \propto \frac{1}{4\sqrt{u}}$ en gaat naar nul. Bij $u = 1$ is de toestandsdichtheid logaritmsch divergent en het is deze divergentie die al een eerste aanwijzing geeft in de richting van een faseovergang. Voor een meer uitgebreide discussie van dit model in verband met de convexiteit van de toestandsdichtheid en de daaruit volgende thermodynamische problemen zoals instabiliteit wordt aangeraden referentie [15] te lezen.



Figuur 3: Toestandsdichtheid voor het model van de slinger.

5.1 Temperatuur als functie van de totale energie

Nu er in Sectie 4.3 een uitdrukking is gevonden voor de temperatuur van een geïsoleerd systeem, is het mogelijk om het gedrag van deze temperatuur als functie van de totale energie U te gaan onderzoeken. Dit is essentieel om de thermodynamica van het model goed te begrijpen.

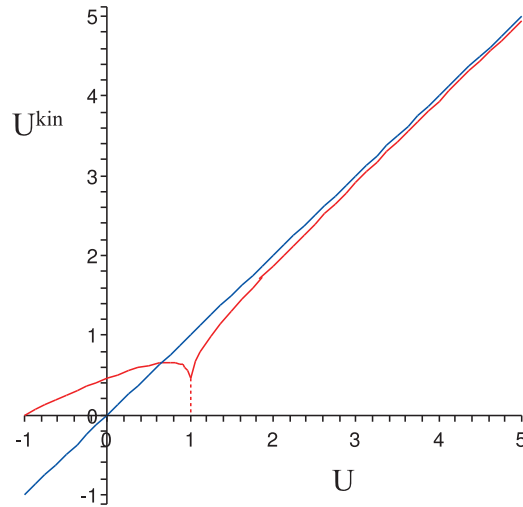
Omwille van de geldigheid van de equipartitiewet voor willekeurig grote systemen wordt het gedrag van de gemiddelde kinetische energie onderzocht in plaats van de temperatuur. De voornaamste reden daarvoor is omdat aan de hand daarvan werd gezien dat er een factor $1/2$ te veel stond in de oorspronkelijke definitie van (5.3) voor $u > 1$. De gemiddelde kinetische energie voor een slinger is eveneens veel intuïtiever dan het concept temperatuur. In wat volgt zullen de begrippen temperatuur en (gemiddelde) kinetische energie door elkaar gebruikt worden.

In dit voorbeeld is er slechts één vrijheidsgraad zodat de equipartitiewet wordt gegeven door

$$\begin{aligned} U^{\text{kin}} &= \frac{1}{2}T \\ &= \frac{\int_{U_g}^U du' \omega(u')}{2\omega(U)} \quad (k_B = 1), \end{aligned} \quad (5.4)$$

met $U_g = -1$ de grondtoestandsenergie en $\omega(u)$ zoals in (5.3). In Figuur 4 wordt het gedrag van de gemiddelde kinetische energie als functie van de totale energie getoond. Uit deze figuur blijkt dat voor lage energieën de gemiddelde kinetische energie groter is dan de totale energie. De verklaring hiervoor is dat er behoud van totale energie is, omdat er microcanoniek wordt gewerkt. Voor voldoende lage energie zal de slinger niet te ver uitwijken en de bijdrage van de potentiële energie in (5.1) zal negatief zijn.

Bij $U = 1$ zal de gemiddelde kinetische energie terug naar nul dalen: dit is het



Figuur 4: Gemiddelde kinetische energie als functie van de totale energie. Deze laatste wordt gegeven door de blauwe lijn. De stippellijn werd achteraf bijgetekend omwille van numerieke problemen.

punt waar de slinger omgekeerd stilstaat, net voor hij overgaat in een volledige rotatie.

Voor zeer hoge energieën zal de eerste term in de Hamiltoniaan domineren op de potentiële energie, die steeds kleiner is dan één. De slinger roteert alsmaar sneller en lijkt zich vrij te gedragen doordat de potentiaal minder merkbaar wordt. De gemiddelde kinetische energie zal op deze manier gelijk worden aan de totale energie. Dit rechtvaardigt de correctie met een factor twee ten opzichte van het oorspronkelijke artikel, omdat anders de kinetische energie asymptotisch groter zou worden dan de totale energie, wat niet mogelijk is voor een vrij deeltje.

In het geval de temperatuur wordt uitgezet, is het duidelijk dat asymptotisch de temperatuur evenredig is met de totale energie. De soortelijke warmte, gegeven door $C = dU/dT$, zal één worden, zoals dat hoort voor een vrij deeltje met één vrijheidsgraad.

Het meest opmerkelijke deel van de figuur is echter het stuk waar de temperatuur daalt als functie van de totale energie. Het wil zeggen dat het toevoegen van energie aan het systeem een temperatuursdaling als gevolg heeft! In de thermodynamica komt dit overeen met een negatieve soortelijke warmte gegeven door

$$\frac{1}{C} = \frac{dT}{dU} < 0. \quad (5.5)$$

Systemen die deze eigenschap hebben, worden instabiel genoemd omdat de entropie nu niet langer concaaf is maar convex en de evenwichtstoestand wordt niet langer gegeven door de maximum entropie toestand. Eindige systemen die microcanoniek worden behandeld, vertonen dikwijls instabiel gedrag [3] [19] [20].

Vermits er een interval is waar drie waarden van de totale energie dezelfde temperatuur hebben, wordt verwacht dat bij de minste storing het instabiele systeem steeds zal terugkeren naar de laagst mogelijk energetische toestand, de libratie. Andersom zal, indien vertrokken wordt vanuit de grondtoestand, de instabiele tak nooit bereikt worden. Nog voor de soortelijke warmte oneindig wordt, zal een faseovergang plaatsvinden. Dit wordt in de volgende sectie uitgewerkt.

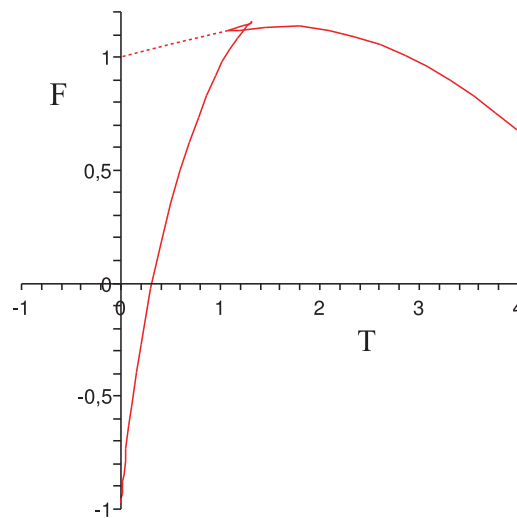
5.2 Vrije energie en faseovergang

De relevante thermodynamische grootte bij de studie van faseovergangen is de Helmholtz vrije energie. Deze wordt gedefinieerd als

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= U - \frac{\Omega(U)}{\omega(U)} \ln \Omega(U) \end{aligned} \quad (5.6)$$

en ze is een maat voor de arbeid die uit het systeem kan gehaald worden.

De vrije energie voor het model van de slinger wordt weergegeven in Figuur 5. In



Figuur 5: Vrije energie als functie van de temperatuur. Bij $T \approx 1.2$ vindt de faseovergang plaats. De stippellijn werd achteraf bijgetekend omwille van numerieke problemen.

deze figuur is er een snijpunt bij gelijke temperatuur en gelijke vrije energie voor de twee verschillende delen van de toestandsdichtheid. Dit snijpunt is dé karakteristieke eigenschap van een systeem dat een eerste orde faseovergang bevat en deze overgang vindt plaats exact op dit snijpunt.

Indien vertrokken wordt vanuit de grondtoestand, zal het systeem de libratiecurve doorlopen, vertrekkende van de laagst mogelijke vrije energie tot aan het snijpunt. Bij verhoging van de temperatuur zal vanaf een bepaald punt (het snijpunt) niet langer de libratiecurve gevolgd worden, omdat de vrije energie te hoog wordt. In

plaats daarvan is het nu voordeliger voor de slinger om over te gaan tot een volledige rotatie waarbij vanuit het snijpunt de dalende curve voor stijgende temperatuur wordt gevolgd, de rotatiecurve.

Merk op dat de faseovergang plaatsvindt reeds lang voor de soortelijke warmte oneindig wordt: het snijpunt van de vrije energie voor beide fases bevindt zich bij $T = 2U^{\text{kin}} \approx 1.235$. Uit Figuur 4 blijkt dat dit overeenkomt met een totale energie van 0.478 en dus ondergaat het systeem een faseovergang vooraleer de vrije energie te groot wordt, dit wil zeggen groter dan de minimale vrije energie.

Merk ook op dat het voor de rotatiefase mogelijk is om het systeem te onderkoelen, waarbij de slinger blijft roteren, zij het bijzonder traag. De vrije energie ligt nu hoger dan de minimale vrije energie van de libratie, maar de soortelijke warmte is nu wél positief en dit is dus een metastabiele toestand. Bij voldoende afkoeling komen de instabiele tak van de libratie en de metastabiele tak van de rotatie logaritmicus dicht bij elkaar, wat wordt weergegeven door de stippellijn. De pendulum zal het onderscheid tussen metastabiel en instabiel niet langer kunnen maken en bij de minste storing vervalt de metastabiele toestand in een instabiele toestand om vervolgens bij de minste storing naar de libratiefase terug te keren.

5.3 Configurationele verdeling voor de slinger

Opnieuw is het mogelijk om het configurationele deelsysteem te gaan beschouwen, nog steeds voor hetzelfde model van de slinger.

De Hamiltoniaan van het model is kwadratisch in het momentum van het deeltje en dus kan de configurationele verdelingsfunctie volledig analoog worden gevonden aan de afleiding in (4.5).

Vergelijken van de bekomen uitdrukking met de definitie (2.27) leert dat het configurationele deelsysteem voor het model met Hamiltoniaan (5.1) behoort tot de q -exponentiële familie met $q = 3$,

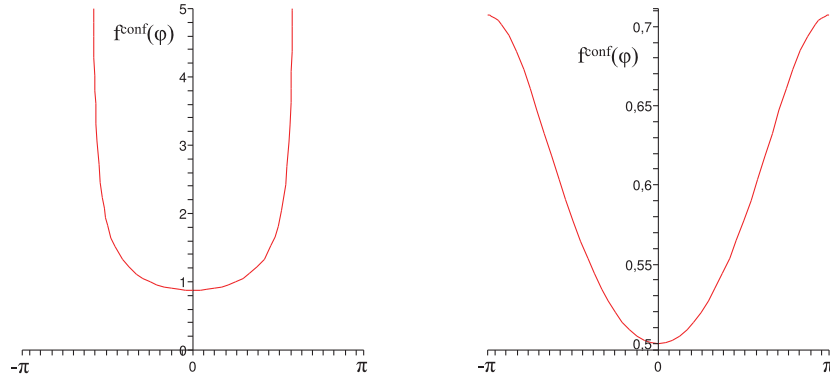
$$f_{\text{slinger}}^{\text{conf}}(\varphi) = \exp_3(-\alpha(\theta) - \theta\mathcal{V}(\varphi)), \quad (5.7)$$

met

$$\begin{aligned} \theta &= -\left(\frac{h}{a}\right)^2 \frac{1}{I} \omega(U)^2 \\ \alpha(\theta) &= -\frac{1}{2} - \theta U. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Een algemene eigenschap van q -exponentiële verdelingen is dat ze voor $q \geq 3$ niet langer normeerbaar zijn. In dit voorbeeld vormt dit echter geen probleem omdat de stochastische variabele (hoek φ) slechts op een eindig interval gedefinieerd is. De configurationele verdelingsfunctie voor de slinger wordt, op constante voorfactoren na, getoond in Figuur 6. Indien de energie voldoende laag is, bevindt de slinger zich in de libratiefase, waarbij het deeltje een oscillerende beweging maakt rond $\varphi = 0$ en met een maximale uitwijking. Sommige hoeken blijken dus onbereikbaar voor $U < 1$, zoals te zien is in Figuur 6 waar $U = 0.3$ werd genomen.

Voor voldoende hoge energieën $U > 1$ zal de slinger in de rotatiefase zitten. Dit blijkt ook uit de figuur waar nu voor alle hoeken een eindige dichtheid bestaat, waarbij steeds een maximum te vinden is bij $\varphi = \pm\pi$. Dit komt overeen met de



(a) Voor $|U| < 1$ is de energie te laag zodat sommige hoeken onbereikbaar zijn voor de slinger.

(b) In het geval $U > 1$ krijgen alle hoeken een eindige dichtheid.

Figuur 6: De configuratieve verdelingsfunctie voor de slinger is een q -exponentiële met $q = 3$. De verdelingen zijn niet genormeerd.

potentiaalberg die steeds moet overwonnen worden om tot een volledige rotatie te komen. Indien de totale energie $U \rightarrow \infty$ gaat, lijkt het deeltje vrij en alle hoeken worden even waarschijnlijk, wat leidt tot een uniforme verdeling. Voor de rotatiefase werd in de figuur $U = 3$ gebruikt.

5.4 Configuratieve vrije energie van de slinger

Om de discussie van Sectie 4.3 omtrent de keuze van de juiste thermodynamische entropie te hervatten, wordt er nu gekeken naar het gedrag van de vrije energie, maar dit keer voor de configuratieve vrijheidsgraden.

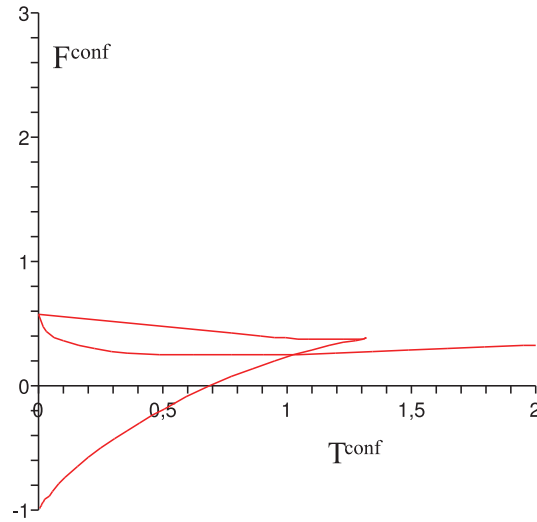
Wat onmiddellijk opvalt aan de uitdrukkingen in (5.8), is dat de parameter θ steeds negatief is in dit voorbeeld en dus niet kan gebruikt worden als inverse temperatuur. Dit hangt samen met het monotone verband, gegeven door de functie in (4.25), waar voor $q = 3$ de functie $\xi(x)$ dalend is en de entropie dus geminimaliseerd wordt en dus de negatieve entropie gemaximaliseerd. Verder leidt het maximaliseren van I_{2-q} voor $q = 3$ niet tot een q -exponentiële functie maar wel tot een duale daarvan, zie [11]. De oplossing om θ toch positief te krijgen, ligt in een extra modificatie van de Tsallisentropie maar hier wordt verder niet op ingegaan.

De grootte van interesse is nu

$$F^{\text{conf}} = U^{\text{conf}} - T^{\text{conf}} S^{\text{conf}}. \quad (5.9)$$

De waarde van U^{conf} wordt gevonden via $U - U^{\text{kin}}$ met deze laatste gedefinieerd in (4.14). Voor S^{conf} wordt opnieuw de Rényi-entropie (4.29) genomen en T^{conf} wordt dan gegeven door uitdrukking (4.32).

Het resultaat voor de configuratieve vrije energie wordt getoond in Figuur 7. Uit de figuur blijkt dat het gedrag analoog is aan de vrije energie voor het volledige



Figuur 7: Vrije energie voor het configurationele subsysteem als functie van de temperatuur van het subsysteem.

systeem. De functie is opnieuw driewaardig op een bepaald domein en er treedt een eerste orde faseovergang op. Het grootste verschil is dat voor grote T^{conf} de vrije energie zal stijgen. Dit is het gevolg van het gebruik van de Rényi-entropie in de tweede term in de vrije energie in plaats van de gemodificeerde Boltzmann-Gibbsentropie.

De aanname van de Rényi-entropie als correcte thermodynamische entropie voor het configurationele deelsysteem blijkt opnieuw succesvol. Een eerste succes was het vinden van een uitdrukking voor de configurationele temperatuur, maar nu blijkt de Rényi-entropie ook in staat om faseovergangen te beschrijven binnen het configurationeel deelsysteem. De reden daarvoor is de volgende:

in het algemeen zijn evenwichtsverdelingen het gevolg van een maximum entropie-principe. De Tsallisentropie I_{2-q}^{Tsallis} is maximaal voor $q < 2$ indien de evenwichtsverdeling een q -exponentiële verdeling is en bovendien voldoet de Tsallisentropie dan aan het variatieprincipe. Indien als entropie echter een monotoon stijgende functie van de Tsallisentropie wordt gebruikt, zal het maximaliseren van deze entropie nog steeds aanleiding geven tot dezelfde evenwichtsverdeling, maar het variatieprincipe zal daarentegen niet langer voldaan zijn.

In het voorbeeld van de slinger is $q = 3$ en de Tsallisentropie is nu minimaal en niet maximaal met als gevolg een negatieve inverse “temperatuur” θ . Het verband tussen de parameters $\alpha = 2 - q$ van Rényi en Tsallis blijft altijd geldig met dat verschil dat voor elke waarde van α de Rényi-entropie gemaximaliseerd wordt met een q -exponentiële functie. Daarbij komt dat de Rényi-entropie het variatieprincipe schendt en dus een niet-minimale vrije energie toelaat en zo in staat is om faseovergangen zoals in Figuur 7 te beschrijven.

6 Toekomstig onderzoek

6.1 Kwantummicrocanoniek ensemble: definitie

In Sectie 5.1 werd bij het voorbeeld van de slinger vermeld dat eindige systemen, die microcanoniek worden behandeld, dikwijls instabiel gedrag vertonen dat wordt gekenmerkt door een negatieve soortelijke warmte. De voorbeelden die worden aangehaald, gaan over de defragmentatie van atoomkernen [3] of het instabiele gedrag van metaalclusters [19] [20]. De correcte manier om dit soort systemen te behandelen, maakt gebruik van een uitbreiding van het microcanoniek ensemble naar de kwantumcontext.

Het fundamentele probleem is echter dat er nog geen goede definitie van dit kwantummicrocanoniek ensemble bestaat. In de kwantummechanica worden ensembles beschreven met behulp van dichtheidsmatrices en in referentie [21] wordt uitgewerkt dat een kansverdeling op de ruimte van golffuncties ψ overeenkomt met een dichtheidsmatrix als volgt,

$$\rho = \int d\psi f(\psi) |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (6.1)$$

Indien $f(\psi)$ de uniforme verdeling is over het oppervlak van constante energie, lijkt dit een goede definitie van het kwantummicrocanoniek ensemble. In [22] wordt dit uitgewerkt, maar in [23] wordt geargumenteed dat er niet-fysische gevolgen vasthangen aan deze keuze. Een van de redenen daarvoor is dat deze pogingen gebruik maken van lineaire combinaties van eigentoestanden van de Hamiltoniaan, met een energie gelegen binnen het interval $I_E \equiv [E - \epsilon, E + \epsilon]$ met ϵ klein genoeg. De tijdsevolutie in de faseruimte is nu quasi-stationair en dit blijkt niet voldoende om microcanonieke systemen te beschrijven. De uitbreiding naar niet-stationaire, meer chaotische toestanden maakt dat er dan weer rekening moet worden gehouden met extra behouden grootheden, dit wordt uitgewerkt in [23].

6.2 N Pauli spins

Een eenvoudige manier om de toestand van 1 Pauli spin weer te geven, is het gebruik van de Blochsfeer. Daarbij wordt elke mogelijke toestand van de spin voorgesteld door een vector \mathbf{r} , die als componenten de kwantumverwachtingswaarden van de Pauli matrices heeft: $r_\alpha = \langle\sigma^\alpha\rangle$, $\alpha = 1, 2, 3$ of $\alpha = x, y, z$. Er geldt ook dat $|\mathbf{r}|^2 = \sum_\alpha r_\alpha^2 \leq 1$. Op deze manier corresponderen de pure toestanden met punten op het oppervlak van de Blochsfeer. De punten binnen het Blochvolume zijn de gemengde toestanden.

Een kwantummicrocanonieke behandeling van het 1 spinsysteem zou erin kunnen bestaan om een uniforme kans op de toestanden in het bolvolume te definiëren. Dit wordt hier niet gedaan omdat de problemen waartoe dit leidt hierboven zijn besproken. Er wordt wel onderzocht of er een soortgelijke representatie bestaat voor een systeem bestaande uit N onderscheidbare spins.

Introduceer daarvoor een basis voor de ruimte van observabelen:

de plaatsen van de spins worden genummerd van 1 tot N . Verder wordt de set van Pauli matrices uitgebreid met de identiteitsmatrix \mathbb{I} . De keuze van de observabele voor de k -de spin wordt genoteerd als $X(k) \in \{0, 1, 2, 3\}$.

Een basisvector in de ruimte van operatoren wordt gegeven door

$$\sigma_X = \otimes_{k=1}^N \sigma_k^{X(k)}. \quad (6.2)$$

Deze basisvectoren zijn orthogonaal met betrekking tot het scalair product

$$\langle A|B \rangle = \text{Tr } A^\dagger B. \quad (6.3)$$

Er komt inderdaad

$$\begin{aligned} \langle \sigma_X | \sigma_Y \rangle &= \text{Tr } \sigma_X \sigma_Y \\ &= \prod_{k=1}^N \text{Tr } \sigma_k^{X(k)} \sigma_k^{Y(k)} \\ &= \prod_{k=1}^N (2\delta_{X(k), Y(k)}) \\ &= 2^N \delta_{X, Y}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

De uitdrukking $\|A\| \equiv \langle A|A \rangle^{1/2}$ is de Hilbert-Schmidt norm van de matrix A [24].

Voor een gegeven dichtheidsmatrix ρ worden de componenten van de coherentievector \mathbf{r} gedefinieerd als

$$r_X = \text{Tr } \rho \sigma_X \equiv \langle \sigma_X \rangle. \quad (6.5)$$

Een veralgemening van de Blochsfeer naar N spins is nu eenvoudig met behulp van de Hilbert-Schmidt norm voor operatoren.

Lemma 1 *Er geldt $\rho = 2^{-N} \sum_X r_X \sigma_X$ and $\langle \rho | \rho \rangle = 2^{-N} \sum_X r_X^2 \leq 1$.*

Bewijs

Zij $\rho = \sum_X \rho_X \sigma_X$. Er geldt dan

$$r_X = \text{Tr } \rho \sigma_X = \sum_Y \rho_Y \text{Tr } \sigma_Y \sigma_X = 2^N \rho_X. \quad (6.6)$$

Het volgende is ook waar,

$$\sum_X r_X^2 = \sum_X r_X \text{Tr } \rho \sigma_X = 2^N \text{Tr } \rho^2 = 2^N \langle \rho | \rho \rangle. \quad (6.7)$$

Gebruik tenslotte dat voor elke dichtheidsmatrix $\text{Tr } \rho^2 \leq 1$ geldt.

Q.E.D.

De gelijkheid is geldig indien de toestand puur is en kan worden gekarakteriseerd door een golffunctie.

Op deze manier kan het lemma gezien worden als een veralgemening van de Blochsfeer met straal $2^N - 1$ naar N spins. Het probleem is nu dat niet alle

matrices binnen het volume niet-negatieve eigenwaarden hebben. Een (groot) deel van de hogerdimensionale bol komt dus overeen met matrices die negatieve eigenwaarden hebben en die dus geen fysische toestanden voorstellen.

Hoe de topologie van het fysisch relevante deel van de hogerdimensionale bol er dan wel uitziet, blijft vooralsnog een open vraag. Een mogelijke aanpak kan erin bestaan om specifieke kwantumstatistische modellen voor te stellen en te gaan kijken naar de ruimte van parameters die in het model voorkomen. Zo kan een klassieke voorstelling van het kwantumprobleem worden bekomen.

7 Besluit

Het doel van deze eindverhandeling bestaat erin om aan te tonen dat het microcanoniek ensemble geschikt is om faseovergangen in klassieke eindige systemen te beschrijven.

Daarvoor wordt eerst aangetoond dat de configurationele verdelingsfunctie voor een klassieke Hamiltoniaan, die kwadratisch is in de momenta, steeds tot de q -exponentiële familie behoort, zie (4.5). De niet-extensiviteitsindex q wordt gegeven in uitdrukking (4.6) en gaat naar 1 in de thermodynamische limiet, waarbij het Boltzmann-Gibbsformalisme wordt gerecupereerd.

Het maximum entropie principe leidt tot dezelfde evenwichtsverdeling (4.5) wanneer de Tsallisentropie of de Rényi-entropie wordt gemaximaliseerd. De reden daarvoor is het monotone verband tussen beiden gegeven door de functie (4.25). Echter, wanneer de Rényi-entropie wordt gebruikt, zal het variatieprincipe geschonden worden, wat wil zeggen dat de vrije energie niet langer minimaal hoeft te zijn in evenwicht. In fysische termen komt dit overeen met het mogelijke bestaan van faseovergangen in eindige systemen. Een voorbeeld van zo'n faseovergang in een configurationeel deelsysteem is, gebruik makend van de Rényi-entropie, uitgewerkt in Sectie 5.4. In het geval $q = 3$ treedt er voor de Tsallisentropie een extra moeilijkheid op zoals ook vermeld in dezelfde sectie.

De parameter θ die de rol van een intensieve grootte heeft in (4.5), toegevoegd aan de Hamiltoniaan $\mathcal{V}(\mathbf{q})$, blijkt niet overeen te stemmen met de thermodynamische inverse temperatuur van het configurationele deelsysteem, zoals aangetoond in Sectie 4.3. De reden daarvoor is dat de thermodynamische entropie wordt gegeven door de Rényi-entropie, geëvalueerd in evenwicht, en niet door de Tsallisentropie. De uitdrukking voor de temperatuur van het configurationele deelsysteem wordt gegeven in (4.32) en het is duidelijk dat $1/T_{\text{conf}} \neq \theta$. Er is echter wel een verband tussen beiden, gegeven door de functie in (4.25).

Vanuit de definitie van configurationele temperatuur en de interpretatie van het configurationeel deelsysteem in thermisch evenwicht met het eindig impulsbad, is het mogelijk de equipartitiewet opnieuw af te leiden, vertrekkende van de evenwichtsverdeling voor het configurationeel deelsysteem, zie (4.14).

Omdat de impuls- en configurationele vrijheidsgraden in thermisch evenwicht zijn, wordt de temperatuur van het microcanoniek systeem ook gegeven door uitdrukking (4.32). De correcte microcanonieke thermodynamische entropie wordt dus gegeven door de gemodificeerde Boltzmann-Gibbsentropie (2.37).

Referenties

- [1] D.H.E. Gross. *Microcanonical Thermodynamics: Phase Transitions in "Small" Systems*. World Scientific Lecture Notes in Physics, Vol. 66. World Scientific, 2001.
- [2] T. D. Lee and C. N. Yang. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. ii. Lattice Gas and Ising Model. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 410-419, 1952.
- [3] D.H.E. Gross. Statistical Decay of Very Hot Nuclei—The Production of Large Clusters. *Rep. Prog. Phys.* **53**, 605–658, 1990.
- [4] C. Tsallis. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. *J. Stat. Phys.*, **52**, 479-487, 1988.
- [5] C. Tsallis. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics*. Springer, 2009.
- [6] C. Tsallis. *Nonextensive Statistical Mechanics: Construction and Physical Interpretation, in Nonextensive Entropy, 1–53*. Oxford University Press, 2004.
- [7] C. Tsallis. What are the Numbers that Experiments Provide? *Quimicae Nova*, **17**, 468, 1994.
- [8] A. R. Plastino and A. Plastino. From Gibbs Microcanonical Ensemble to Tsallis Generalized Canonical Distribution. *Phys. Lett. A*, **193**, 140–143, 1994.
- [9] J. Naudts. Deformed Exponentials and Logarithms in Generalized Thermostatistics. *Physica A*, **316**, 323-334, 2002.
- [10] J. Naudts. Generalised Thermostatistics. Draft Version.
- [11] J. Naudts. The q -exponential family in Statistical Physics. *Cent. Eur. J. Phys.*, 2008.
- [12] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.
- [13] A. Rényi. On the Foundations of Information Theory. *Rev. Inst. Internat. Stat.* **33**, 1, 1965.
- [14] A. Rényi. Selected Papers of Alfréd Rényi, Vol. 2. *Akadémiai Kiadó, Budapest*, 1976.
- [15] J. Naudts. Boltzmann Entropy and the Microcanonical Ensemble. *Europhys. Lett.*, **69**, 719-724, 2005.
- [16] J. Naudts and M. Baeten. Non-Extensivity of the Configurational Density Distribution in the Classical Microcanonical Ensemble. *Entropy*, **11(2)**, 285–294, 2009.
- [17] A. Schlüter. Zur Statistik klassischer Gesamtheiten. *Z. Naturforsch.*, **3a**, 350–360, 1948.

- [18] E. M. Pearson, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Laplace-Transform Technique for deriving Thermodynamic Equations from the Classical Microcanonical Ensemble. *Phys. Rev. Lett. A* **32**, 1985.
- [19] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, J. P. Buchet, M. Carré, P. Scheier, and T. D. Märk. Direct Experimental Evidence for a Negative Heat Capacity in the Liquid-to-Gas Phase Transition in Hydrogen Cluster Ions: Backbending of the Caloric Curve. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 183403, 2002.
- [20] J. A. Reyes-Nava, I. L. Garzón, and K. Michaelian. Negative Heat Capacity of Sodium Clusters. *Phys. Rev. B*, **87**, 203401, 2003.
- [21] S. Goldstein, J. L. Lebowitz, R. Tumulka, and N. Zanghi. On the Distribution of the Wave Function for Systems in Thermal Equilibrium. *J. Stat. Phys.*, **125**(5/6), 2006.
- [22] D. C. Brody, D. W. Hook, and L. P. Hughston. Microcanonical Distributions for Quantum Systems. *arXiv:quant-ph/0506163v1*, 2005.
- [23] J. Naudts and E. Van der Straeten. A Generalized Quantum Microcanonical Ensemble. *J. Stat. Mech.*, PO6015, 2006.
- [24] E.B. Davies. *Quantum Theory of Open Systems*. Academic Press, 1976.
- [25] G. F. Mazenko. *Equilibrium Statistical Mechanics*. Wiley, 2000.

A Berekeningen

A.1 Configuratiele verdelingsfunctie voor een klassiek gas

Gegeven is een Hamiltoniaan die kwadratisch is in de momenta,

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|^2 + \mathcal{V}(\mathbf{q}). \quad (\text{A.1})$$

De configuratiele verdelingsfunctie wordt gegeven door

$$\begin{aligned} f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \\ &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} \frac{d}{dU} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \Theta \left(U - \mathcal{V}(\mathbf{q}) - \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N |\mathbf{p}_j|^2 \right)}_I, \end{aligned}$$

waarbij gebruik gemaakt is van $\delta(U - H) = \frac{\partial}{\partial U} \Theta(U - H)$ [25].

Herschrijf nu de Θ -functie als

$$\Theta \left((U - \mathcal{V}(\mathbf{q})) \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{|\mathbf{p}_j|^2}{2m(U - \mathcal{V}(\mathbf{q}))} \right) \right) \quad (\text{A.2})$$

en voer volgende substitutie door,

$$\begin{aligned} x_j &= \frac{|\mathbf{p}_j|}{\sqrt{2m(U - \mathcal{V}(\mathbf{q}))}} \\ \Rightarrow dp_j &= \sqrt{2m} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{1/2} dx_j, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

waar nu de maximumfunctie $[]_+$ wordt ingevoerd. De reden hiervoor is dat voor waarden $U < \mathcal{V}(\mathbf{q})$ de dichtheidsverdeling nul wordt en niet imaginair.

De integraal I wordt nu

$$I = (2m)^{3N/2} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{3N/2} \int_0^\infty dx_1 \cdots dx_{3N} \Theta \left(1 - \sum_{j=1}^{3N} x_j^2 \right). \quad (\text{A.4})$$

Deze laatste integraal is niets anders dan het volume van een bol in $3N$ dimensies met straal 1, die wordt genoteerd als $B(3N)$.

De configuratiele verdelingsfunctie heeft dan volgende vorm,

$$\begin{aligned} f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} B(3N) \frac{d}{dU} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{3N/2} \\ &= \left(\frac{a}{h}\right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} B(3N) \frac{3N}{2} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})]_+^{3N/2-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dit kan herschreven worden als een q -exponentiële functie. De controleparameter in het microcanoniek ensemble is de totale energie U en dus dienen volgens de

definitie (2.27) alle functies van U binnen de exponent gebracht te worden,

$$\begin{aligned} f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) &= \left[\left[\frac{3N}{2} \left(\frac{a}{h} \right)^{3N} \frac{B(3N)}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} \right]^{2/(3N-2)} [U - \mathcal{V}(\mathbf{q})] \right]_+^{(3N-2)/2} \\ &= [1 + (-1 + \gamma U - \gamma \mathcal{V}(\mathbf{q}))]_+^{(3N-2)/2} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

met

$$\gamma = \left[\frac{3N}{2} \left(\frac{a}{h} \right)^{3N} \frac{B(3N)}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} \right]^{2/(3N-2)}. \quad (\text{A.7})$$

Met de definitie van q -exponentiële functie komt er ook

$$\exp_q(-\alpha(\theta) - \theta H(x)) = [1 + (1-q)(-\alpha(\theta) - \theta H(x))]_+^{1/(1-q)}. \quad (\text{A.8})$$

Deze uitdrukking vergelijken met (A.6) laat zien dat de configurationele verdelingsfunctie kan geschreven worden als een q -exponentiële functie van bovenstaande vorm, waarbij

$$\begin{aligned} H(x) &= \mathcal{V}(\mathbf{q}) \\ \frac{1}{1-q} &= \frac{3N}{2} - 1. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

De parameter θ wordt gevonden via

$$\begin{aligned} (1-q)\theta &= \gamma \\ &= \left[\frac{3N}{2} \left(\frac{a}{h} \right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} B(3N) \right]^{2/(3N-2)} \\ &= \left[\frac{3N}{2} \left(\frac{a}{h} \right)^{3N} \frac{1}{\omega(U)} (2m)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \right]^{2/(3N-2)} \\ &= \left[\left(2m\pi \frac{a^2}{h^2} \right)^{(2-q)/(1-q)} \frac{1}{\omega(U)} \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \right]^{1-q} \\ &= \left(2m\pi \frac{a^2}{h^2} \right)^{2-q} \frac{1}{[\omega(U)\Gamma(3N/2)]^{1-q}}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

waarbij ineens gebruik gemaakt is van het verband tussen N en q . In de tweede stap wordt de expliciete uitdrukking voor het volume van een $3N$ -dimensionale bol met straal 1 gebruikt en in de derde stap wordt gebruik gemaakt van $\Gamma(k+1) = k\Gamma(k)$. Bovenstaande uitdrukking kan nog herschreven worden tot

$$\theta = \frac{1}{1-q} \frac{1}{[\omega(U)\Gamma(3N/2)]^{1-q}} \left(2m\pi \frac{a^2}{h^2} \right)^{2-q}. \quad (\text{A.11})$$

Op een analoge manier komt er voor de parameter $\alpha(\theta)$

$$\alpha(\theta) = \frac{3}{2}N - 1 - \theta U. \quad (\text{A.12})$$

A.2 Tsallisentropie van het configurationele deelsysteem

De thermodynamische Tsallisentropie van het configurationele deelsysteem wordt gevonden door de Tsallisentropiefunctieaal te evalueren voor $f^{\text{conf}}(\mathbf{q})$, gedefinieerd in (4.5).

De Tsallisentropie kan voor $q < 2$ worden geschreven als

$$I_{2-q}(f(\mathbf{q})) = -\frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N c(\mathbf{q}) F_q \left(\frac{f(\mathbf{q})}{c(\mathbf{q})} \right), \quad (\text{A.13})$$

met

$$F_q(u) = \frac{u}{1-q} \left(\frac{1}{2-q} u^{1-q} - 1 \right). \quad (\text{A.14})$$

Merk op dat deze definitie op twee plaatsen verschilt van de oorspronkelijke definitie in (2.7), namelijk door een $2 - q$ in plaats van een q in de exponent en de factor $1/(2 - q)$ voor u^{1-q} .

Beide combineren geeft

$$I_{2-q}(f(\mathbf{q})) = -\frac{1}{1-q} \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{2-q} \left(\frac{f(\mathbf{q})}{c(\mathbf{q})} \right)^{1-q} - 1 \right).$$

Indien de configurationele verdelingsfunctie tot de q -exponentiële familie behoort, kan ze worden geschreven als

$$\frac{f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q})^{1-q}}{c(\mathbf{q})^{1-q}} = [1 + (1-q)(-\alpha(\theta) - \theta\mathcal{V}(\mathbf{q}))]_+. \quad (\text{A.15})$$

Maak verder gebruik van de uitdrukkingen in (4.6) zodat de configurationele Tsallisentropie wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \tilde{S}^{\text{conf}} &\equiv I_{2-q}(f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q})) \\ &= -\frac{1}{1-q} \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{2-q} \left(\frac{f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q})}{c(\mathbf{q})} \right)^{1-q} - 1 \right) \\ &= -\frac{1}{1-q} \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{2-q} [1 + (1-q)(-\alpha(\theta) - \theta\mathcal{V}(\mathbf{q}))]_+ - 1 \right) \\ &= -\frac{1}{1-q} \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{2-q} [1 - 1 + (1-q)\theta U - (1-q)\theta\mathcal{V}(\mathbf{q})]_+ - 1 \right) \\ &= \frac{1}{1-q} - \frac{1}{2-q} \theta (U - U^{\text{conf}}) \\ &= \frac{1}{1-q} - \frac{1}{2-q} \theta U^{\text{kin}} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

met $U^{\text{conf}} = \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N f_U^{\text{conf}}(\mathbf{q}) \mathcal{V}(\mathbf{q})$ de gemiddelde potentiële energie.

A.3 Integraal van de toestandsdichtheid voor 3N harmonische oscillators in 1 dimensie

De integraal die moet worden uitgerekend, is de volgende,

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dp_1 \cdots dp_{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dq_1 \cdots dq_{3N} \\ &\times \Theta \left(1 - \frac{1}{2mU} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 - \frac{m}{2U} \sum_{j=1}^{3N} \omega_j^2 q_j^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

met $U \geq 0$.

Voer nu volgende substitutie door,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2mU}} p_j &= t_j \Rightarrow dp_j = \sqrt{2mU} dt_j \\ \sqrt{\frac{m}{2U}} \omega_j q_j &= u_j \Rightarrow dq_j = \sqrt{\frac{2U}{m}} \frac{1}{\omega_j} du_j. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

De integraal wordt dan

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \left(\frac{2U}{h} \right)^{3N} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j} \int_0^\infty dt_1 \cdots dt_{3N} \int_0^\infty du_1 \cdots du_{3N} \\ &\times \Theta \left(1 - \sum_{j=1}^{3N} (t_j^2 + u_j^2) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Een overgang op poolcoördinaten ligt nu het meest voor de hand,

$$\begin{aligned} t_j &= x_j \cos \varphi_j \\ u_j &= x_j \sin \varphi_j. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Rekening houdend met de Jacobiaan komt er

$$\Omega(U) = \left(\frac{2U}{h} \right)^{3N} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j} \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \right]^{3N} \int_0^\infty dx_1 \cdots dx_{3N} x_1 \cdots x_{3N} \Theta \left(1 - \sum_{j=1}^{3N} x_j^2 \right).$$

Voer tenslotte de substitutie $x_j^2 = s_j$ door en de integraal wordt

$$\Omega(U) = \left(\frac{2U}{h} \right)^{3N} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j} (2\pi)^{3N} \frac{1}{2^{3N}} \int_0^\infty ds_1 \cdots ds_{3N} \Theta \left(1 - \sum_{j=1}^{3N} s_j \right).$$

De Θ -functie definieert nu een $3N$ -simplex en het volume daarvan is $1/(3N)!$.

De integraal van de toestandsdichtheid wordt uiteindelijk gegeven door

$$\Omega(U) = \left(\frac{2\pi U}{h} \right)^{3N} \frac{1}{(3N)!} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j}. \quad (\text{A.21})$$

A.4 Thermodynamische limiet met behulp van Stirling

De uitdrukking die in de thermodynamische limiet moet worden genomen, is

$$\frac{1}{\theta} = (1-q) \left[\frac{\Gamma(3N/2)}{\Gamma(3N)} \frac{1}{\prod_{j=1}^{3N} \omega_j} \left(\frac{2\pi}{h} \right)^{3N} U^{3N-1} \right]^{1-q}. \quad (\text{A.22})$$

Voor grote N kunnen de gammafuncties uitgerekend worden door middel van de benaderingsformule van Stirling,

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n. \quad (\text{A.23})$$

Dan is

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma(3N/2)}{\Gamma(3N)} &= \frac{(3N/2 - 1)!}{(3N - 1)!} \\ &\approx \sqrt{\frac{(3N/2 - 1)}{(3N - 1)}} \left(\frac{3N/2 - 1}{e} \right)^{3N/2-1} \left(\frac{e}{3N - 1} \right)^{3N-1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3N - 2}{3N - 1}} \\ &\times \left(\frac{1}{2} \right)^{3N/2-1} \left(\frac{3N - 2}{e} \right)^{3N/2-1} \left(\frac{e}{3N - 1} \right)^{3N/2-1} \left(\frac{e}{3N - 1} \right)^{3N/2} \\ &\approx \sqrt{2} \left(\frac{3N - 2}{3N - 1} \right)^{3N/2-1} \left(\frac{e}{6N - 2} \right)^{3N/2} \\ &\approx \sqrt{2} \left(\frac{3N - 2}{3N - 1} \right)^{3N/2} \left(\frac{e}{6N - 2} \right)^{3N/2} \\ &= \sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2} \left(1 - \frac{1}{3N - 1} \right)^{3N/2} \left(\frac{1}{1 - 1/3N} \right)^{3N/2} \\ &= \sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2} \left(1 - \frac{1}{\frac{3N}{2}(1 - \frac{1}{3N})2} \right)^{3N/2} \left(1 + \frac{1}{\frac{3N}{2}(1 - \frac{1}{3N})2} \right)^{3N/2} \\ &\approx \sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{1}{2(1 - 1/3N)} \right) \exp\left(\frac{1}{2(1 - 1/3N)} \right) \\ &= \sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

waarbij gebruik is gemaakt van $e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n} \right)^n$.

Indien voor alle j een ω wordt gekozen zodat $\omega_j = \omega$ geldt er

$$\begin{aligned} \frac{1}{\theta} &= (1-q) \left[\sqrt{2} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/2} \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^{3N} U^{3N-1} \right]^{2/(3N-2)} \\ &= \frac{2}{3N-2} \sqrt{2}^{2/(3N-2)} \left(\frac{e}{6N} \right)^{3N/(3N-2)} \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^{6N/(3N-2)} U^{(6N-2)/(3N-2)} \\ &\approx \frac{2}{3N-2} e \left(\frac{1}{6N} \right)^{3N/(3N-2)} \left(\frac{2\pi U}{h\omega} \right)^2 \\ &= \frac{2}{3N-2} e \left(\frac{2\pi U}{h\omega} \right)^2 \frac{1}{6N} \left(\frac{1}{6N} \right)^{2/(3N-2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{2}{3N} \frac{1}{6N} e \left(\frac{2\pi}{h\omega} U \right)^2 \\ &= e \left(\frac{2\pi}{h\omega} \frac{U}{3N} \right)^2. \end{aligned} \tag{A.25}$$

In de voorlaatste stap wordt gebruik gemaakt van $\lim_{x \rightarrow \infty} \ln \left(\frac{1}{x} \right)^{1/x} \rightarrow 0$.

A.5 Monotoon verband tussen de Rényi- en Tsallisentropie

Lemma 2 *De monotone functie $\xi(x)$ die het verband geeft tussen de Rényi-entropie en de Tsallisentropie is*

$$\xi(x) = -\frac{1}{1-q} \ln [(2-q)(1 - (1-q)x)]. \quad (\text{A.26})$$

Bewijs

De Tsallisentropie kan worden geschreven als [11]

$$I_q^{\text{Tsallis}}(f) = - \int dx c(x) F_q \left(\frac{f(x)}{c(x)} \right), \quad (\text{A.27})$$

met

$$F_q(u) = \frac{u}{1-q} \left(\frac{1}{2-q} u^{1-q} - 1 \right). \quad (\text{A.28})$$

Nu is, gebruik makend van de uitdrukkingen hierboven en $c(x) = c_N$ constant

$$\begin{aligned} (1-q)I_q^{\text{Tsallis}}(f) &= -(1-q)c_N \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N F_q \left(\frac{f(\mathbf{q})}{c_N} \right) \\ &= -\frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N f(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{2-q} \frac{f(\mathbf{q})^{1-q}}{c_N^{1-q}} - 1 \right) \\ &= -\frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N \frac{1}{2-q} \frac{f(\mathbf{q})^{2-q}}{c_N^{1-q}} + 1. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Gebruik de relatie die bewezen moet worden om aan te tonen dat

$$\begin{aligned} \xi(I_q^{\text{Tsallis}}(f)) &= -\frac{1}{1-q} \ln \left[(2-q) \left(1 + \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N \frac{1}{2-q} \frac{f(\mathbf{q})^{2-q}}{c_N^{1-q}} - 1 \right) \right] \\ &= -\frac{1}{1-q} \ln \left[c_N \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N \left(\frac{f(\mathbf{q})}{c_N} \right)^{2-q} \right] \\ &= \frac{1}{1-\alpha} \ln \left[c_N \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N \left(\frac{f(\mathbf{q})}{c_N} \right)^\alpha \right] \\ &= I_\alpha^{\text{Renyi}}(f), \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

met $\alpha = 2 - q$.

Q.E.D.

A.6 Rényi-entropie van het configuratieve deelsysteem

De berekening verloopt analoog aan die van de Tsallisentropie, zie voorgaande sectie. Per definitie (2.8) is

$$\begin{aligned} S_{\text{Rényi}}^{\text{conf}} &\equiv I_{\alpha}^{\text{Rényi}}(f^{\text{conf}}(\mathbf{q})) \\ &= \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N f^{\text{conf}}(\mathbf{q})^{\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

De parameter α heeft dezelfde betekenis als de niet-extensiviteitsindex q van Tsallis en het verband tussen beiden is $\alpha = 2 - q$. Dan komt er

$$S_{\text{Rényi}}^{\text{conf}} = \frac{1}{q-1} \ln \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N f^{\text{conf}}(\mathbf{q}) f^{\text{conf}}(\mathbf{q})^{1-q}. \quad (\text{A.32})$$

$f^{\text{conf}}(\mathbf{q})$ behoort tot de q -exponentiële familie en kan dus worden geschreven als

$$f^{\text{conf}}(\mathbf{q}) = [1 + (1-q)(-\alpha(\theta) - \theta\mathcal{V}(\mathbf{q}))]_{+}^{1/(1-q)}. \quad (\text{A.33})$$

Dit invullen in bovenstaande uitdrukking levert onmiddellijk

$$\begin{aligned} S_{\text{Rényi}}^{\text{conf}} &= \frac{1}{q-1} \ln \frac{1}{a^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N f^{\text{conf}}(\mathbf{q}) [1 - (1-q)(\alpha(\theta) + \theta\mathcal{V}(\mathbf{q}))] \\ &= \frac{1}{q-1} \ln [1 - (1-q)(\alpha(\theta) + \theta U^{\text{conf}})], \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

met U^{conf} de gemiddelde potentiële energie. Verder geldt $\alpha(\theta) = \frac{1}{1-q} - \theta U$ wegens (4.6). Dit invullen leidt uiteindelijk tot

$$\begin{aligned} S_{\text{Rényi}}^{\text{conf}} &= \frac{1}{q-1} \ln [(1-q)\theta U^{\text{kin}}] \\ &= \frac{1}{q-1} \ln [(1-q)\theta U^{\text{kin}}]. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

A.7 Configuratiele temperatuur

Via de uitdrukking voor de Rényi-entropie van het configuratiele deelsysteem is het mogelijk om een uitdrukking te vinden voor de temperatuur van dat deelsysteem via de thermodynamische relatie

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^{\text{conf}}} &= \frac{dS_{\text{Rényi}}^{\text{conf}}}{dU^{\text{conf}}} \\ &= \frac{1}{q-1} \frac{1}{\theta U^{\text{kin}}} \left(\frac{d\theta}{dU} U^{\text{kin}} + \theta \frac{dU^{\text{kin}}}{dU} \right) \frac{dU}{dU^{\text{conf}}}, \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

waarbij in de tweede stap de uitdrukking voor de Rényi-entropie van voorgaande sectie werd ingevuld.

De laatste factor kan afzonderlijk berekend worden,

$$\begin{aligned} \frac{dU^{\text{conf}}}{dU} &= 1 - \frac{dU^{\text{kin}}}{dU} \\ &= 1 - \frac{2-q}{1-q} \left(1 - \frac{\Omega\omega'}{\omega^2} \right) \\ &= -\frac{1}{1-q} + \frac{2-q}{1-q} \frac{\Omega\omega'}{\omega^2} \\ \Rightarrow \frac{dU}{dU^{\text{conf}}} &= \frac{\omega^2(1-q)}{-\omega^2 + (2-q)\Omega\omega'} \\ &= \frac{1-q}{-1 + (2-q)\frac{\Omega\omega'}{\omega^2}} \\ &= \frac{q-1}{1 - (2-q)\frac{\Omega\omega'}{\omega^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

waarbij gebruik gemaakt is van $U^{\text{kin}} = \frac{2-q}{1-q} \frac{\Omega(U)}{\omega(U)}$ en $\frac{d\Omega(U)}{dU} = \omega(U)$.

Dit invullen in de uitdrukking voor de configuratiele temperatuur geeft

$$\frac{1}{T^{\text{conf}}} = \frac{1}{\theta U^{\text{kin}}} \left(\frac{d\theta}{dU} U^{\text{kin}} + \theta \frac{dU^{\text{kin}}}{dU} \right) \frac{1}{1 - (2-q)\frac{\Omega\omega'}{\omega^2}}. \quad (\text{A.38})$$

Om de term tussen ronde haken uit te rekenen, is het nuttig de definitie van de parameter θ te herhalen, gedefinieerd in (4.6),

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{1-q} \frac{1}{[\Gamma(\frac{2-q}{1-q}) \omega(U)]^{1-q}} \left(\frac{2\pi m a^2}{h^2} \right)^{2-q} \\ \frac{d\theta}{dU} &= -\Gamma\left(\frac{2-q}{1-q}\right)^{q-1} \omega^{q-2} \omega' \left(\frac{2\pi m a^2}{h^2} \right)^{2-q}. \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Nu is

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dU} (\theta U^{\text{kin}}) &= \frac{d\theta}{dU} U^{\text{kin}} + \theta \frac{dU^{\text{kin}}}{dU} \\
&= \left[-\Gamma \left(\frac{2-q}{1-q} \right)^{q-1} \omega^{q-2} \omega' \frac{2-q}{1-q} \frac{\Omega}{\omega} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{1-q} \Gamma \left(\frac{2-q}{1-q} \right)^{q-1} \omega^{q-1} \frac{2-q}{1-q} \left(1 - \frac{\Omega \omega'}{\omega^2} \right) \right] \left(\frac{2\pi m a^2}{h^2} \right)^{2-q} \\
&= \frac{2-q}{1-q} \Gamma \left(\frac{2-q}{1-q} \right)^{q-1} \left[-\Omega \omega^{q-3} \omega' + \frac{1}{1-q} \omega^{q-1} \left(1 - \frac{\Omega \omega'}{\omega^2} \right) \right] \left(\frac{2\pi m a^2}{h^2} \right)^{2-q}.
\end{aligned}$$

Dit tussenresultaat en de uitdrukkingen voor θ en U^{kin} in vergelijking (A.38) invullen en herschrijven, leidt tot

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T^{\text{conf}}} &= (1-q) \frac{\omega^{2-q}}{\Omega} \frac{1}{1-(2-q) \frac{\Omega \omega'}{\omega^2}} \left[-\Omega \omega^{q-3} \omega' + \frac{1}{1-q} \omega^{q-1} \left(1 - \frac{\Omega \omega'}{\omega^2} \right) \right] \\
&= (1-q) \frac{1}{\Omega} \frac{1}{\omega^2 - (2-q) \Omega \omega'} \left[-\Omega \omega \omega' + \frac{1}{1-q} \omega^3 \left(1 - \frac{\Omega \omega'}{\omega^2} \right) \right] \\
&= \frac{1}{\omega^2 - (2-q) \Omega \omega'} \left[-(1-q) \omega \omega' + \frac{\omega}{\Omega} (\omega^2 - \Omega \omega') \right] \\
&= \frac{1}{\omega^2 - (2-q) \Omega \omega'} \left[(q-2) \omega \omega' + \frac{\omega^3}{\Omega} \right] \\
&= \frac{1}{\omega^2 - (2-q) \Omega \omega'} [\omega^2 - (2-q) \Omega \omega'] \frac{\omega}{\Omega} \\
&= \frac{\omega}{\Omega}.
\end{aligned} \tag{A.40}$$

Dit resulteert in een uitdrukking voor de temperatuur voor het configurationele deelsysteem,

$$T^{\text{conf}} = \frac{\Omega(U)}{\omega(U)}. \tag{A.41}$$