

关于二级相变中的熵变分析

彭定燕, 韩文娟*, 龙琳

六盘水师范学院, 物理与电气工程学院, 贵州 六盘水

Email: *hanwenjuanying@163.com

收稿日期: 2021年2月5日; 录用日期: 2021年3月22日; 发布日期: 2021年3月29日

摘要

本文对物质二级相变中的熵情况进行研究, 先介绍二级相变特征及二级相变中的熵情况, 然后使用自旋链模型计算模拟体系的 von Neumann 熵, 揭示二级相变的机理, 对深入理解二级相变的内在根源、二级相变的特征具有重要意义。

关键词

二级相变, 熵变, 自旋链模型, von Neumann 熵

The Analysis of the Entropy Change in Second-Order Phase Transition

Dingyan Peng, Wenjuan Han*, Lin Long

School of Physics and Electrical Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui Guizhou

Email: *hanwenjuanying@163.com

Received: Feb. 5th, 2021; accepted: Mar. 22nd, 2021; published: Mar. 29th, 2021

Abstract

The entropy in the second-order phase transition of matter is studied in this paper. Firstly, the characteristics of second order phase transition and entropy in second order phase transition are introduced. Then, the von Neumann entropy is calculated and simulated with the spin chain model to reveal the mechanism of the second-order phase transition. It is significant to understand deeply the internal origin of the second-order phase transition and the characteristics of the second-order phase transition.

*通讯作者。

Keywords

The Second-Order Phase Transition, Entropy Change, Spin Chain Model, The Von Neumann Entropy

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

相变[1]是物理学的重要概念之一,源于统计物理,在凝聚态物理中备受关注。宏观上看,相变过程是指物质从一种相转变为另一种相的物理过程,不涉及化学反应;微观上看,相变本质是系统对称性(序)发生变化,合适的序参量能定量地反映相变过程中对称性的变化。相变是十分普遍的物理过程,在生产、生活和科学技术的各个部门都有着广泛地涉及和应用。由爱伦费斯特理论[2]知相变有一、二级之分,本文主要讨论二级相变,二级相变是指体系的熵和体积及化学势在相变时是连续的,但自由能的二级导数不连续,并且物质的比热容 C , 热膨胀系数 α 和压缩系数 κ 会发生改变。二级相变特征在改善无机材料的使用性能、无机材料科学与工程研究等方面具有重要应用价值。熵也是一个重要概念,关于熵的研究很多,如离子晶体中熵的性质[3]、基于信息熵的自适应高斯金字塔的 LSD 算法改进[4]等,熵在相变中起着非常重要的作用,如利用部分熵的概念对经典热力学系统的相变与临界现象[5]进行研究、对系统部分熵的测量,得到系统的临界信息可很好地量化系统的相变,为热力学相变的量化提供一个很好的方法。本文主要讨论二级相变中的熵情况,由于正常超导与超导体直接转变[6]是一个二级相变的过程,在此过程中熵的热力学行为发生变化,鉴于此,本文先切入介绍正常超导与超导体直接转变的熵情况,然后使用自旋链模型模拟系统的 von Neumann 熵[7]情况,揭示相变的机理,对深入理解二级相变临界的根源和物质二级相变的特征具有重要意义。

2. 相关理论

2.1. 二级相变特征

二级相变时在相变点,两相的体积、焓和熵变化是连续的,称为连续相变,在相变点化学势及化学势的一级偏导数连续,但二级偏导数不连续的相变。相变时没有热效应和熵变,但热膨胀系数,压缩系数,比热容等化学势的二阶偏微分量发生突变。用数学表达定义二级相变形式为:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p, S_1 = S_2 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T, V_1 = V_2 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2\mu_2}{\partial T^2}, \frac{\partial^2\mu_1}{\partial T\partial P} \neq \frac{\partial^2\mu_2}{\partial T\partial P}, \frac{\partial^2\mu_1}{\partial P^2} \neq \frac{\partial^2\mu_2}{\partial P^2} \quad (3)$$

比热容系数、热膨胀系数、等温压缩系数为:

$$C_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T^2} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \quad (5)$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \quad (6)$$

2.2. 二级相变中的熵情况

二级相变是连续相变[8]，在相变点，两相的熵变化是连续的。二级相变中熵与温度的关系如图1所示。二级相变显示化学势对温度的一次微分是连续的，转变的两侧斜率是相同的，但二次微分是不连续的，化学势的连续斜率表示熵值在转变前后不变，相变时没有熵变。

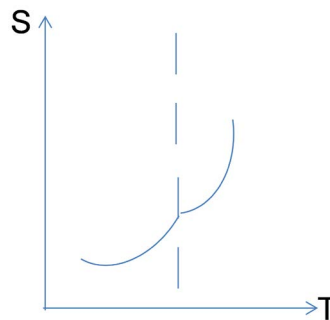


Figure 1. The relationship between the entropy and temperature in the second-order phase transition
图 1. 二级相变中熵与温度的关系

以正常超导与超导体转变为例如进行分析，热力学特性函数中， $U(S,V)$ 、 $H(S,P)$ 、 $F(T,V)$ 、 $G(T,P)$ ，熵偏导数的推导过程如下：

由吉布斯函数 $G = G(T,P)$ ，其全微分为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (7)$$

热力学的基本方程为 $G = U - TS + PV$ ，其全微分为

$$dG = -SdT + VdP \quad (8)$$

$$(8) \text{式对比}(7) \text{式得: } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T,$$

考虑磁化效应之后，吉布斯函数全微分为 $dG = -SdT + VdP - \mu M dH$ ，

$$\text{其熵对比得: } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H}; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} \quad (9)$$

当超导体达到临界磁场时，即 $H = H_e$ (正常超导转变超导体)满足平衡条件为：

$$G_0(T, P, 0) - G_n(T, P, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 V H_e^2 \quad (10)$$

因此在 $T_0 < T_e$ 的任何温度下处于超导态下的熵总是低于正常态下的熵。由于系统混乱程度的标志是熵，所以与正常相比较，超导相是更加有序的状态。且在 $0 < T_0 < T_e$ 的温区内，正常态和超导态的二相间存在着熵差并且一定有极大值。在正常超导转变超导体满足平衡条件下(9)两边对 T 求导，并注意(8)中熵的偏导数，得到常态与超导态的熵差为：

$$S_0(T, P, 0) - S_i(T, P, 0) = -\mu_0 V H_e \frac{dH_e}{dT} \quad (11)$$

由熵可得出热容及相变潜热情况, 根据热容 $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$ 知常态与超导态热容差为:

$$C_0 - C_i = -\mu_0 V T \left[H_e \frac{d^2 H_e}{dT^2} + \left(\frac{dH_e}{dT} \right)^2 \right] \quad (12)$$

当 $T_0 = T_e$ 时, 在临界温度时热容没有变化。

同样可知相变潜热为

$$Q = T(S_0 - S_i) = -\mu_0 T V H_e \frac{dH_e}{dT} \quad (13)$$

在 $T_0 < T_e$ 时, 由超导向正常相变过程发生吸热, 正常向超导相变过程发生放热, 这是一级相变。但当 $T \rightarrow 0$ 时 $Q = 0$, 无相变潜热, 但有热容变化, 因此在 $T_0 = T_e$ 时, 无相变潜热, 有热容变化, 属于二级相变。

3. 使用自旋链模型对二级相变中的熵情况进行模拟分析

3.1. 一维自旋链模型的哈密顿量

一维 XXZ 海森堡自旋开链模型的哈密顿量[9]为 $\hat{H}_{\text{xxz}} = J_x \sum_{i=1}^{N-1} (\hat{S}_x^i \hat{S}_x^{i+1} + \hat{S}_y^i \hat{S}_y^{i+1}) + J_z \sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_z^i \hat{S}_z^{i+1}$, 式中 N 为自旋链模型的格点数, J_x 、 J_y 、 J_z 为 x 、 y 、 z 方向格点自旋之间的相互作用参数, 这里 $J_x = J_y$, 令 $\hat{H}_{\text{xxx}} = \sum_{i=1}^{N-1} (\hat{S}_x^i \hat{S}_x^{i+1} + \hat{S}_y^i \hat{S}_y^{i+1} + \hat{S}_z^i \hat{S}_z^{i+1})$, $\hat{H}_{\text{zz}} = \sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_z^i \hat{S}_z^{i+1}$, $J_x = J(1-x)$, $J_z = Jx$, J 为耦合作用参数, 参数 x 的取值为 0 到 1, 则模型的哈密顿量有顺磁情形 $\frac{\hat{H}_{\text{xxz}}}{J} = (1-x)\hat{H}_{\text{xxx}} + (2x-1)\hat{H}_{\text{zz}}$, 可见一维 XXZ 海森堡自旋链模型的哈密顿量由 XXX 和 ZZ 模型的哈密顿量组合而成。

3.2. N 格点自旋链模型的 von Neumann 熵

定义 $S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$, S_i 为自旋链中第 i 格点的 von Neumann 熵, S 为自旋链中 von Neumann 熵的平均值, N 为自旋链格点数。当 S 为零时, 自旋链对应的态为纠缠态, 当 S 不为零时为非纠缠态, 在一定程度上, von Neumann 熵体现体系的关联度。自旋链模型 von Neumann 熵值的获得方法是一维自旋开链中位型 $[N, k]$, 在半填满情况下, 利用 N 粒子中第 k 粒子的约化密度矩阵规律和 $S = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [C_i^2 \log_2(C_i^2) + (1-C_i^2) \log_2(1-C_i^2)]$ (这里 i 的取值从 1 到 N , 其中 C_i 原本的意义为基态波函数按乘积态完备基展开的系数) 得到体系的 von Neumann 熵(下文中用 sumc 表示)。

3.3. 计算结果

由自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况表(表 1)可看出, 顺磁情况下, 参数 x 在 $0 \leq x \leq 0.5$ 时, 系统的 von Neumann 熵 sumc 值从 0.9935、0.9937.....0.9940 呈增加趋势, 参数 x 在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 时, 系统的 von Neumann 熵 sumc 值从 0.9940、0.9938.....0.0 呈减小趋势, 参数 $x = 0.5$ 是系统 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 变化的拐点, 当参数 $x = 1.0$ 时 von Neumann 熵值 sumc = 0; 一维自旋链 XXZ 海森堡模型的基态纠缠度(sumc)随参数 x 的变化如图 2 所示, 图 2 中纵坐标 sumc 是系统的

von Neumann 熵值, 横坐标 x 是模型参数, 由图 2 更可直观地看出, 在顺磁情况下, 系统的 von Neumann 熵值 sumc 先随模型参数 x ($0 \leq x \leq 0.5$) 增加而增加, 当 $x = 0.5$ 时, 出现拐点, 接着 von Neumann 熵值 sumc 随 x 的增加 ($0.5 < x \leq 1.0$) 而减小, 在 $x = 1.0$ 时 von Neumann 熵值 sumc 减至 0。由自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况和图 2 均准确地反映了顺磁情况下, 自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵值 sumc 随模型参数 x 的变化情况, 参数 $x = 0.5$ 作为系统 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 变化的拐点, 验证了 3.1 中自旋链系统从 XXZ 模型变化到了 XXX 模型的切实转变(因为参数 $x = 0.5$ 时, 自旋链系统的哈密顿量从 XXZ 模型变化到了 XXX 模型的哈密顿量); 参数 $x = 1.0$ 时 von Neumann 熵值 $\text{sumc} = 0$, 根据自旋链系统此时关联度变化找到系统的相变点。自旋链系统模型、von Neumann 熵的引入及计算结果很好地反映了系统的关联及相变情况。

Table 1. The table of the change of the von Neumann entropy (sumc) of the ground state along with the change of the parameter x of [11, 5] in the spin chain model

表 1. 自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况表

参数 x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
sumc	0.9935	0.9937	0.9938	0.9939	0.99399	0.9940	0.9938	0.9936	0.110	0.099415	0.0

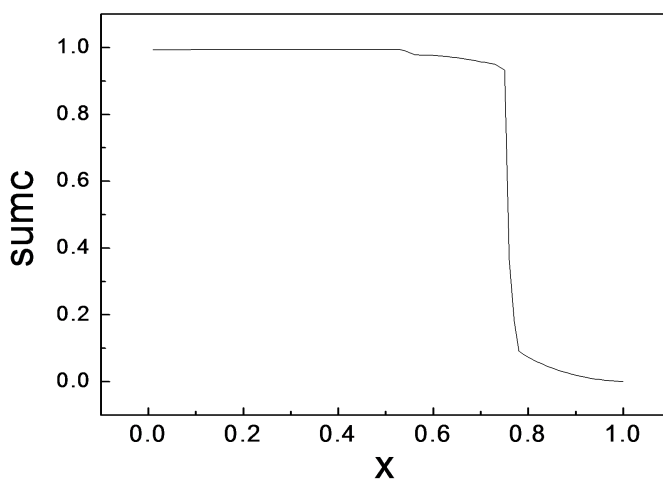


Figure 2. The change of the ground state entanglement (sumc) of the spin-chain XXZ Heisenberg model along with the change of parameter x in one-dimensional

图 2. 一维自旋链 XXZ 海森堡模型的基态纠缠度(sumc)随参数 x 的变化图

3.4. 分析与结论

综合 3.3 中自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况和图 2 分析: 由自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况和图 2 均准确地反映了顺磁情况下, 自旋链模型中位型[11, 5]基态的 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 的变化情况。参数 $x = 0.5$ 是系统 von Neumann 熵(sumc)随参数 x 变化的拐点, 验证了 3.1 中自旋链系统的哈密顿量从 XXZ 模型变化到了 XXX 模型的切实转变, 很好地体现了自旋链系统从 XXZ 模型的关联度转换到了 XXX 模型的关联度, 朗道理论中高对称性相的所有对称操作下不变, 这涉及序参量问题, 根据热力学统计, 序参量在相变附近是连续变化的, 但是其一阶导数却是不连续的。朗道理论中二级相变指的是序参量在临界点连续变化的相变, 对于任意一个二级相变, 都有一个序参量在相变点处连续变化, 序参量与关联度有关, 本文模拟中当模型控制参量 $0 \leq x < 1.0$ 时系统处于过渡的临界区, 在该区顺磁系统的 von Neumann 熵值

sumc 随模型控制参量 x 先增加后减少, 没有量子相变的发生, 此时系统通过自旋交换作用从无序自旋态转化为有序自旋态, 而在模型控制参量 $x = 1.0$ 时 von Neumann 熵值 $\text{sumc} = 0$, 附近系统内部的关联度发生变化, 此时系统通过自旋交换作用从无序自旋态转化为有序自旋态, 本文利用自旋链模型的 von Neumann 熵值 sumc 随模型参数 x 变化情况很好地描述了系统的序变、关联度及相变情况, 可充分预测在模型控制参量 $x = 1.0$ 附近系统内部的关联度发生了变化, 此时系统的关联度为 0, 是系统的相变点, 体系有相变。因为超导相变是更加有序的状态, 由于正常超导与超导体直接转变是一个二级相变的过程, 在此过程中熵的热力学行为发生变化, 本文介绍正常超导与超导体直接转变的熵情况, 使用自旋链模型模拟系统的 von Neumann 熵情况, 讨论二级相变中的熵情况, 揭示相变的机理, 通过自旋链模型 von Neumann 熵的计算所体现的关联度、系统序变进行模拟, 找到了相变点及发生相变的内在机制, 很好的反映了二级相变时如热容、体膨胀系数、等温压缩系数等物理量随温度有变化且不连续的原因。相变普遍存在于自然界中, 相变有相同之处, 相变理论的主要任务是“求同存异”, 在不同中找相似点, 在相同中寻找不同之处, 进而概括相变最普遍最本质的规律。本文使用自旋链模型的 von Neumann 熵对二级相变的特征及内在原因做解释, 揭示相变的机理, 对深入理解二级相变临界的根源和物质二级相变的特征具有重要意义。

基金项目

六盘水师范学院大学生项目(LPSSYDXS19078); 2019 年教育部高等学校大学物理课程教学研究立项项目(DJZW201934xn); 国家自然科学基金项目(12065016); 六盘水师范学院大学生项目(LPSSYDXS19077); 六盘水师范学院硕士学位培育点学科建设项目(LPSSYSSDYPY201704); 关于混合式教学模式下的大学物理课程教学实践和应用(2018520116)。

参考文献

- [1] 秦允豪. 热学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 168-183.
- [2] 汪志成. 热力学·统计物理[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [3] 李越, 任恒峰, 王清亮. 离子晶体中熵的性质[J]. 商丘师范学院学报, 2021, 37(3): 29-31.
- [4] 王冬梅, 谢鑫. 基于信息熵的自适应高斯金字塔的 LSD 算法改进[J]. 吉林大学学报, 2020, 38(6): 647-655.
- [5] 张蕾. 斯格明子相关的螺旋磁有序体系的临界行为[J]. 物理学报, 2018, 6(13): 137501-137521.
- [6] 徐斌涛. 超导体相变的热力学行为[J]. 上海海运学院学报, 1994(5): 47-51.
- [7] 韩文娟, 周勋. 对一维 XXZ 海森堡开链模型链基态纠缠度计算的分析[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2010, 24(3): 25-28.
- [8] 方贺男, 陶志阔. 基于朗道二级相变理论的铁单晶磁结构分析[J]. 南京邮电大学学报, 2014, 34(1): 133-136.
- [9] 韩文娟, 强睿. 关于二级相变中热力学物理量突变的分析与自旋链模拟[J]. 量子光学学报, 2017, 23(2): 105-110.