УДК 533.9

О ТЕРМОДИНАМИКЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

М. А. Микаэлян

Исследована термодинамическая устойчивость диэлектрической среды с произвольным нелинейным материальным уравнением $\mathbf{D} = f(\mathbf{E}, \mathbf{x})$ *относительно флуктуаций вектора поляризации* $\mathbf{P}$. *Показано, что собственные значения тензора диэлектрической проницаемости* $\epsilon_{ik} \equiv \partial \mathcal{D}_i / \partial E_k$ *больше или равны единице.*

Рассматривается произвольная (неоднородная, анизотропная, нелинейная) среда с материальным уравнением (МУ) $\mathbf{D} = f(\mathbf{E}, \mathbf{x})$. Пространственная дисперсия не учитывается, так что f – (произвольная) функция, но не функционал. Среда находится в произвольном неоднородном электростатическом поле $\mathbf{E}^{ex}$ внешних зарядов. Исследуется ее устойчивость относительно флуктуаций вектора поляризации $\mathbf{P}$.

Первичным элементом термодинамического рассмотрения является выражение для элементарной работы над системой, состояние которой в общем случае задается температурой T и некоторым набором параметров $\{a\}$. В рассматриваемом случае система – это среда, и $\{a\} = \mathbf{P}$ (от рассмотрения собственно термодинамических параметров, типа объема, мы отвлекаемся); соответственно, элементарная работа над системой – это работа над зарядами среды q_i, смещения которых $d\mathbf{r}_i$ определяют вектор $d\mathbf{P}$. В частности, элементарная работа, совершаемая внешним полем $\mathbf{E}^{ex}$ в единице объема, дается выражением

$$\delta A \equiv \sum_i (q_i \mathbf{E}^{ex}) d\mathbf{r}_i = \mathbf{E}^{ex} d\mathbf{P}. \qquad (1)$$

Если поляризация $\mathbf{P}$ создана в результате квазистатического изотермического нарастания $\mathbf{E}^{ex}$, то на основании (1) для объемной плотности свободной энергии среды имеем:

$$V = \int \mathbf{E}^{ex} d\mathbf{P}. \qquad (2)$$

Важно отметить, что известное выражение $\delta A = (1/4\pi)\mathbf{E}d\mathbf{D}$ отвечает работе, производимой не над зарядами среды, а над внешними зарядами [1], взаимодействие которых друг с другом изменено наличием среды; поэтому это выражение, в отличие от (1), определяет работу не над самой средой, а над расширенной системой "среда + внешние заряды", полная свободная энергия которой, соответственно, равна

$$\Im = \int (d\mathbf{x}/4\pi) \int \mathbf{E}d\mathbf{D}.$$

Известный в литературе метод получения V основан на вычитании из $\Im$ "лишних" энергий, не имеющих отношения к поляризации как таковой. Их две: собственная энергия поля $\mathbf{E}^{ex}$ и энергия взаимодействия с ним поляризованной среды.[1] Вместе с тем подчеркнем, что выражение $\mathbf{E}^{ex}d\mathbf{P}$ имеет прямой смысл работы над средой, так что вычисление ее свободной энергии непосредственно по формуле (2) законно.

Отличительной чертой термодинамики диэлектриков является наличие дальнодействующих (электромагнитных) сил. Это проявляется, в частности, в зависимости свободной энергии однородно поляризованного тела от его геометрической формы. Рассмотрим диэлектрический эллипсоид во внешнем однородном поле $\mathbf{E}^{ex}$. Последнее в сумме с его собственным (деполяризующим) полем

$$E_i^{dep} = -4\pi n_i P_i,\ i = x,\, y,\, z \tag{3}$$

(n_x, n_y, n_z – деполяризующие факторы эллипсоида, $n_x + n_y + n_z = 1$) дает поле $\mathbf{E}$ в среде, так что для $\mathbf{E}^{ex}$ имеем:

$$E_i^{ex} = E_i + 4\pi n_i P_i. \tag{4}$$

Пусть поляризация создается в результате квазистатического изотермического нарастания $\mathbf{E}^{ex}$. Подставляя (4) в (2) и интегрируя по $\mathbf{P}$, получим [6]:

$$V(\mathbf{P}) = V_0(\mathbf{P}) + 2\pi(n_x P_x^2 + n_y P_y^2 + n_z P_z^2), \tag{5}$$

где $V_0(\mathbf{P}) = \int_0^{\mathbf{P}} \mathbf{E}(\mathbf{P}')d\mathbf{P}'$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{P})$ – МУ среды в форме связи $\mathbf{E}$ и $\mathbf{P}$. В частности, для эллипсоидов типа "иголки", поляризованной вдоль своей оси, $\mathbf{E}^{dep} = 0$ и $V = V_0$ (см. (3) и (5) с $n_x = 0$, $P_y = P_z = 0$).

---

[1]Вычитание из $\Im$ энергии поля $\mathbf{E}^{ex}$ ведет к свободной энергии системы "среда + фиксированное внешнее поле" [2, 3], для объемной плотности которой $dF = -\mathbf{P}d\mathbf{E}^{ex}$ [1]. Вычитание энергии взаимодействия сводится к преобразованию Лежандра: $F \to V \equiv F + \mathbf{E}^{ex}\mathbf{P}$ [4, 2, 3, 5].

Уместно напомнить, что работа силы, разумеется, не зависит от ее физической природы. Вычисление V по формуле (2) отвечает частному способу создания $\mathbf{P}$ электрическим полем. Если же создавать $\mathbf{P}$ сторонней силой ("руками") [6], то $V_0(\mathbf{P})$ возникает (по определению) как работа, совершаемая этой силой в единице объема при создании однородной поляризации либо внутри "иголки" (вдоль ее оси), либо в бесконечной среде (в обоих случаях $\mathbf{E}^{dep} = 0$). $V_0(\mathbf{P})$ может рассматриваться как первичная величина в феноменологическом описании среды, задаваемая своим степенным разложением в духе теории Ландау [4, 7].

Значительный вклад в понимание проблемы устойчивости был внесен Киржницем [5], систематически рассмотревшим различные способы электромагнитного воздействия на среду; было показано, что пространственная дисперсия снимает запрет с отрицательных значений продольной (относительно $\mathbf{k}$) диэлектрической проницаемости. В указанных работах речь шла о линейных (однородных, изотропных) средах с пространственной дисперсией; здесь же рассматривается случай произвольных нелинейных (неоднородных, анизотропных) сред, но без пространственной дисперсии. Последнее предполагает выполнение неравенства $|\nabla P/P|^{-1} \gg a_0$, где a_0 – характерный размер пространственной дисперсии, совпадающий для диэлектриков с межатомным расстоянием [8]. Соблюдение этого неравенства позволяет при рассмотрении произвольного неоднородного электростатического поля в среде свести устойчивость среды в целом к устойчивости мысленно выделяемых в ней физически бесконечно малых эллипсоидов, поляризованных однородно. Внешним по отношению к такому эллипсоиду полем $\mathbf{E}^{ex}$ является то поле, которое в случае изъятия его из среды возникло бы в образовавшейся полости; $\mathbf{E}^{ex}$ в сумме с $\mathbf{E}^{dep}$ (3) дает $\mathbf{E}$ и, следовательно, определяется формулой (4). Равновесию этого эллипсоида отвечает минимум величины

$$U - T_0 S - \mathbf{E}^{ex}\mathbf{P} \tag{6}$$

(T_0 – температура окружающей его части среды). Мы не приводим доказательства этого, так как оно дословно повторяет известное в термодинамике [9], когда выражение для элементарной работы вместо (1) имеет вид $\delta A = -p_0 dv$ (v– объем малой части среды, p_0 – внешнее по отношению к этой части давление) и когда вместо (6) минимальна величина $U - T_0 S + p_0 v$. Интересуясь устойчивостью лишь относительно флуктуаций $\mathbf{P}$, мы исследуем минимальность (6) лишь на подмножестве всех состояний, отвечающем неизменной температуре. Положив в (6) $T = T_0$ и опустив в свободной энергии $U - TS$ собственно термодинамическую часть, вместо (6) будем иметь величину

$$W(\mathbf{P}) \equiv V(\mathbf{P}) - \mathbf{E}^{ex}\mathbf{P}. \tag{7}$$

Равновесию отвечает условие $dW \equiv dV - \mathbf{E}^{ex}d\mathbf{P} = 0$; подставив в него (4) и (5), получим МУ среды

$$\mathbf{E} = dV_0/d\mathbf{P}. \tag{8}$$

В такой форме МУ впервые было написано Гинзбургом [4] применительно к сегнетоэлектрику ($V_0 = -aP^2 + bP^4$). Тензоры обратной диэлектрической восприимчивости и диэлектрической проницаемости с учетом (8) имеют вид:

$$\alpha_{ik}^{-1} \equiv dE_i/dP_k = \partial^2 V_0/\partial P_i \partial P_k, \; \epsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik}. \tag{9}$$

Обратим внимание на то, что МУ возникает как условие равновесия и, следовательно, при флуктуациях $\mathbf{P}$ оказывается нарушенным! К этому же можно прийти, отталкиваясь от известной теоремы единственности, согласно которой уравнения Максвелла $\operatorname{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho$ и $\operatorname{rot}\mathbf{E} = 0$, дополненные МУ, имеют единственное решение; соответственно, реально существующие флуктуации $\mathbf{P}$ должны сопровождаться нарушением МУ.[2]

Исследование на устойчивость начнем со случая изотропной среды: $V_0 = V_0(P)$. Для нее МУ (8) и тензор α_{ik}^{-1} (9) выглядят следующим образом:

$$\mathbf{E} = E(P)\mathbf{P}/P, \; E(P) = dV_0/dP; \tag{10}$$

$$\partial E_i/\partial P_k = [dE(P)/dP]P_iP_k/P^2 + [E(P)/P](\delta_{ik} - P_iP_k/P^2) \tag{11}$$

(мы воспользовались соотношениями $\partial P/\partial P_i = P_i/P, \partial P_i/\partial P_k = \delta_{ik}$). Выделенный в среде бесконечно малый эллипсоид будем считать эллипсоидом вращения, аксиальная

[2] Альтернативный вариант, когда флуктуациям отвечает нарушение не МУ, а одного из уравнений Максвелла, рассмотрен в книге [1], сами авторы которой признают нефизичность такого подхода. Отметим также, что, говоря о нарушении МУ, мы имеем в виду статическое МУ. Динамическое МУ (с интегральным оператором по предыстории) остается выполненным, лишь если флуктуация вызвана электромагнитным воздействием на среду; в случае стороннего воздействия и оно оказывается нарушенным [6].

ось симметрии которого (ось x) коллинеарна $\mathbf{P}$; для него (5) принимает вид ($n_x \equiv n_{\|}$, $n_y = n_z \equiv n_\perp$):

$$V(\mathbf{P}) = V_0(P) + 2\pi n_{\|} P_x^2 + 2\pi n_\perp (P_y^2 + P_z^2). \tag{12}$$

Условие минимальности W (7) имеет вид $d^2W \equiv (\partial^2 V/\partial P_i \partial P_k) dP_i dP_k \geq 0$. В выбранной системе координат тензор $\partial^2 V/\partial P_i \partial P_k$, где V дается (12), – диагонален (см. (9), (11)), и указанное условие ведет к неравенствам

$$dE(P)/dP \geq -4\pi n_{\|}, \; E(P)/P \geq -4\pi n_\perp, \tag{13}$$

первое из которых выражает устойчивость относительно флуктуаций модуля вектора $\mathbf{P}$, а второе – его направления. Так как устойчивость среды предполагает одновременную устойчивость всех мысленно выделяемых в ней эллипсоидов, то результирующим условиям устойчивости отвечает выбор из (13) наиболее сильных неравенств: устойчивости "по модулю" отвечает выбор эллипсоида-"иголки" ($n_{\|} = 0$, $n_\perp = 1/2$), а устойчивости "по направлению" – эллипсоида-"диска" ($n_{\|} = 1$, $n_\perp = 0$). В итоге имеем:

$$dE(P)/dP \geq 0, \; E(P)/P \geq 0. \tag{14}$$

Второе из этих неравенств, выражающее устойчивость "по направлению", устанавливает сонаправленность векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{P}$ (МУ (10) дает лишь их коллинеарность) и, следовательно, векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{D}$.

Особо отметим, что если бы мы нашли условия устойчивости относительно флуктуаций, однородных во всем объеме среды, то они, в отличие от (14), не являлись бы характеристикой среды как таковой. Их вид зависит от дополнительных факторов – в частности, от способа воздействия на среду. Например, для среды в конденсаторе, на обкладках которого поочередно фиксированы разность потенциалов и заряд, устойчивость "по модулю" выражают разные неравенства [5]:

$$dE(P)/dP \geq 0, \; d\mathcal{D}(P)/dP \geq 0$$

(первое из них впервые было получего применительно к сегнетоэлектрику [4]); заметим, что эти два способа воздействия эквивалентны случаям "иголки" и "диска" (ср. (13) с $n_{\|} = 0, 1$), для которых $E^{ex} = E$, $\mathcal{D}$ (4).

В случае произвольной неоднородной, анизотропной среды выберем (локально) систему координат, в которой тензор $\partial^2 V_0/\partial P_i \partial P_k$ диагонален; тогда тензор $\partial^2 V/\partial P_i \partial P_k$, определяющий $d^2 W$, также диагонален (5). Выбирая поочередно "иголки" параллельно осям x, y, z и требуя устойчивость, соответственно, по P_x, P_y и P_z, придем к трем неравенствам $\partial^2 V/\partial P^2_{x,y,z} = \partial^2 V_0/\partial P^2_{x,y,z} \geq 0$, означающим неотрицательность собственных значений тензора α^{-1}_{ik} (9), а значит и самого α_{ik}. Соответственно, собственные значения тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ik} (9) больше или равны единице.

Заметим, что в литературе весьма распространены иные условия устойчивости [10, 11], базирующиеся на другом подходе (см. сноску 2) и возникающие в результате минимизации полной свободной энергии $\Im$, на неправомерность чего было обращено внимание Киржницем [5].

Автор признателен Киржницу Д. А. за полезное обсуждение результатов. Автор благодарен Макарову В. П. и участникам руководимого им семинара за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982.

[2] Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М., Наука, 1977.

[3] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. М., Гостехиздат, 1952.

[4] Гинзбург В. Л. ЖЭТФ, **15**, 739 (1945); ЖЭТФ, **19**, 36 (1949).

[5] Киржниц Д. А. УФН, **119**, 357 (1976); Долгов О. В., Киржниц Д. А., Лосяков В. В. ЖЭТФ, **83**, 1894 (1982).

[6] Микаэлян М. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7-8, 61 (1992).

[7] Киржниц Д. А., Микаэлян М. А. ЖЭТФ, **97**, 795 (1990).

[8] Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., Наука, 1965.

[9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. ч. 1. М., Наука, 1976.

[10] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., Мир, 1981.

[11] Смоленский Г. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., Наука, 1985.

Институт общей физики РАН Поступила в редакцию 30 июня 1993 г.