МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ТЕРМОДИНАМІКА
ДІЕЛЕКТРИКІВ І МАГНЕТИКІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для студентів
спеціальності «Механіка»
ІІІ-Y курсів

Рекомендовано
кафедрою теоретичної
механіки механіко-
математичного факультету
протокол №1 від 05.09.99 р.

ХАРКІВ ХДУ 1999

УДК 536

Термодинаміка діелектриків і магнетиків. Методичні вказівки для студентів III-Y курсів спеціальності “Механіка” / Упорядник І.І.Ієвлев – Харків: ХДУ, 1999. – 41 с.

В данных методических указаниях рассматривается термодинамика диэлектриков и магнетиков. На основе феноменологической термодинамики равновесных процессов формулируется основное термодинамическое равенство, как для не деформируемого тела, так и для упруго деформируемого тела, а также для сред типа сжимаемого газа. Основное термодинамическое равенство позволяет получить выражения для термодинамических потенциалов и уравнения состояния вещества.

Полученные соотношения находят применение при построении моделей сплошных сред, взаимодействующих с электромагнитным полем, при получении дополнительных уравнений баланса определяющих параметров среды и замыкающих соотношений. Сферой приложений изложенных результатов является феррогидродинамика, электрогидродинамика, магнитоупругость и пр.

Для понимания материала требуется знание элементов математического анализа, феноменологической равновесной и неравновесной термодинамики, основных законов механики сплошных сред, элементов тензорного анализа, основных понятий теории электричества и магнитостатики.

Данное руководство предназначается студентам 3-5 курсов механико-математических факультетов специальности «Механика», которые к моменту изложения данного материала в курсе теоретической физики уже знакомы с перечисленными выше дисциплинами.

ТЕРМОДИНАМІКА ДІЕЛЕКТРИКІВ І МАГНЕТИКІВ

Методичні вказівки
для студентів III-Y курсів
спеціальності “Механіка”

Упорядник ІЄВЛЕВ Іван Іванович

Відповідальний випусковий І.І.Ієвлев

Підп.до друку 15.09.99. Формат 60x84 1/16. Друк офсетний. Умовн.-друк.арк. 1,92. Облік.-вид.арк. 1,79. Тираж 100 прим.

ХДУ. 310077 Харків, пл.Свободи, 4.

Видавничий центр ХДУ

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М., Наука, 1976.
2. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Т.IY, Физматгиз, 1958.
3. Базаров И.П. Термодинамика. М., Высшая школа, 1976.
4. Калашников С.Г. Электричество. - 5-е изд. М., Наука, 1985.
5. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М., Мир, 1974.
6. Седов Л.И. Механика сплошных сред. Т.I, М., Наука, 1976.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982.
8. Мак-Коннел А.Дж. Введение в тензорный анализ с приложениями к геометрии, механике и физике. М.: Наука, 1963.
9. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1966.
10. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. Изд-во МГУ, 1987.

Оглавление

Глава 1. Диэлектрики

§1. Элементарная работа, совершаемая при поляризации вещества

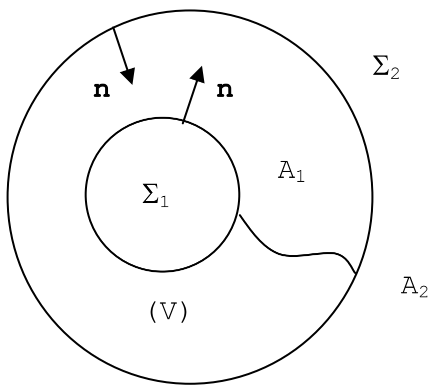

Рис.1

Пусть область V заполнена непроводящим электрический ток незаряженным веществом и ограничена заряженными проводниками Σ_1, Σ_2. В этом случае электрическое поле будет локализовано внутри области V. Рассмотрим квазистатический процесс переноса сторонними силами бесконечно малого заряда δq с поверхности Σ_1 на поверхность Σ_2. Тогда поле как до переноса заряда, так и после него будет удовлетворять уравнениям электростатики [1]

$$rot\,\mathbf{E}=0 \qquad div\,\mathbf{D}=0 \tag{1.1}$$

где векторы электрической индукции **D**, вектор поляризации **P** и напряженности электрического поля **E** связаны соотношением

$$\mathbf{D}=\mathbf{E}+4\pi\ \mathbf{P} \tag{1.2}$$

Сторонние силы совершают работу δA по преодолению кулоновской силы при переносе заряда δq вдоль некоторого пути A_1A_2

$$\delta A=\int_{A_1}^{A_2}\mathbf{F}\cdot\mathbf{dr}=-\int_{A_1}^{A_2}\delta q\mathbf{E}\cdot\mathbf{dr}$$

Учитывая неизменность заряда δq при перемещении его вдоль пути A_1A_2, потенциальность поля **E** (**E** = $-\nabla\varphi$, где φ –

- парамагнетики (кислород, алюминий, хлористое железо…) - при внесении вещества в поле происходит увеличение поля в нем;
- ферромагнетики (кобальт, железо, никель…) - поле внутри вещества существенно увеличивается.

В слабых магнитных полях наблюдается линейная зависимость намагниченности **M** от магнитного поля **H** [4]

$$\mathbf{M}=\kappa\,\mathbf{H} \tag{IY.1}$$

где κ - постоянная, не зависящая от поля и называемая магнитной восприимчивостью и связанная с магнитной проницаемостью μ соотношением $\mu=1+4\pi\kappa$. Для пара- диамагнетиков значения κ имеют порядок 10^{-6}. Ферромагнетики обладают существенно большими значениями $\kappa\sim10^4$. Кроме того, наблюдается нелинейная зависимость намагниченности от поля, что связано с доменной структурой вещества [4]. Намагниченность ферромагнетиков с увеличением температуры при неизменном внешнем поле уменьшается и при достижении температуры, называемой температурой Кюри, ферромагнетик превращается в парамагнетик.

Зависимость намагниченности от температуры приводит к изменению температуры вещества в адиабатных процессах при наложении магнитного поля. Действительно, по второму закону термодинамики для равновесных процессов $\delta Q=TdS$, а, значит, для адиабатного процесса $dS=\delta Q/T=0$. Рассматривая энтропию S как функцию T и H, получим

$$0=dS=\frac{\partial S}{\partial T}dT+\frac{\partial S}{\partial T}dH=\frac{C}{T}dT+\frac{\partial S}{\partial H}dH$$

где C – теплоемкость системы $(C>0)$. Из (5.1) следует, что $\partial S/\partial H=V\partial M/\partial T$.
Тогда

$$dT=-\frac{TV}{C}\frac{\partial M}{\partial T}dH$$

Отсюда следует, что с увеличением поля повышается температура вещества, т.к. $\partial M/\partial T<0$. Указанный эффект используется для получения сверхнизких температур $\sim10^{-3}$ ^{0}К методом размагничивания парамагнитных солей [10].

С повышением степени симметрии в кристалле увеличивается число нулевых пьезоэлектрических коэффициентов. Так кристалл кварца принадлежит к тригональной кристаллической системе и представляет собой шестигранную призму, ограниченную снизу и сверху пирамидами. Он обладает одной оптической осью Oz, параллельной граням призмы, и тремя пьезоэлектрическими осями, перпендикулярными Oz и проходящими через противоположные ребра призмы. При соответствующем выборе системы координат Oxyz для пьезоэлектрических коэффициентов имеют место соотношения

$$\beta_{12} = -\beta_{11}\,,\ \beta_{25} = -\beta_{14}\,,\ \beta_{26} = -\beta_{11}\,, \qquad \text{(III.6)}$$

Т.о. здесь имеется два независимых коэффициента β_{11}, β_{14} , равные в системе СИ

$$\beta_{11} = 0{,}18\, Кл/м^2\ ,\quad \beta_{14} = 0{,}04\, Кл/м^2$$

и соотношения (III.5) принимают более простой вид

$$P_1 = \beta_{11}u_{11} - \beta_{11}u_{22} + \beta_{14}u_{23}$$
$$P_2 = -\beta_{14}u_{13} - \beta_{11}u_{12}$$
$$P_3 = 0$$

Пример расчета величины напряжения поля, возникающего при растяжении кристалла вдоль одной из пьезоэлектрических осей, приведен в [4], стр.101. Так для растягивающего напряжения в 10^5 Па, приложенного к пластине толщиной 0,5 см, возникает разность потенциалов на боковых сторонах пластинки, равная 30 В.

Пьезоэлектрический эффект находит широкое применение в акустической и измерительной технике, манометрах, измерителях деформаций, стабилизаторах частот в генераторах электрических сигналов и пр.

Приложение IY. Магнетики в магнитном поле

Различают следующие наиболее характерные типы магнетиков:

- диамагнетики (азот, углекислота, вода, висмут…) – при внесении вещества в поле происходит уменьшение поля в нем;

скалярный потенциал электростатического поля) и постоянство потенциала φ на проводящих поверхностях Σ_1, Σ_2, выражение для δA можно представить в виде

$$\delta A = \delta q \int_{A_1}^{A_2} \nabla\varphi \cdot \mathbf{dr} = \delta q \int_{A_1}^{A_2} d\varphi = \delta q(\varphi_{\Sigma_2} - \varphi_{\Sigma_1})$$

Обозначим через δq_1 величину заряда, отнимаемого на поверхности Σ_1, а через δq_2 – заряда, добавляемого на поверхности Σ_2. Очевидно, что $\delta q_1 = -\delta q$, $\delta q_2 = \delta q$. Тогда последнее выражение для δA принимает вид

$$\delta A = \sum_{k=1}^{2} \varphi_{\Sigma_k} \delta q_k \qquad (1.3)$$

Суммарный заряд на поверхностях $\Sigma_к$ $(к=1,2)$ связан с поверхностной плотностью заряда σ_{ek} соотношением [1]

$$q_k = \int_{\Sigma_k} \sigma_{ek}\, d\Sigma$$

которое с учетом граничных условий на проводящих поверхностях

$$D_n = 4\pi\sigma_{ek}$$

может быть преобразовано к виду

$$q_k = \frac{1}{4\pi}\int_{\Sigma_k} D_n d\Sigma$$

Аналогичному соотношению удовлетворяет изменение заряда δq_k

$$\delta q_k = \int\limits_{\Sigma_k} \delta\sigma_{ek} d\Sigma = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\Sigma_k} \delta D_n d\Sigma$$

Учитывая последнее соотношение, можно выражение (1.3) привести к виду

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\Sigma_1+\Sigma_2} \varphi \delta D_n d\Sigma$$

Формула Гаусса-Остроградского позволяет выразить δA через интеграл по объему V [2]

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} \int\limits_V div(\varphi \delta \mathbf{D}) dV$$

Если учесть, что $div(\varphi\delta\mathbf{D}) = \mathbf{E}\cdot\delta\mathbf{D}/4\pi - \varphi\, div\delta\mathbf{D} = \mathbf{E}\cdot\delta\mathbf{D}/4\pi$, то, окончательно, получим выражение для δA

$$\delta A = \int\limits_V \frac{\mathbf{E}\cdot\delta\mathbf{D}}{4\pi} dV \qquad (1.4)$$

Вследствие того, что диэлектрик является неподвижным и неэлектропроводным, подынтегральное выражение здесь можно трактовать как величину работы, совершаемой "внешними" телами (не входящими в систему вещество+поле) на изменение поля и поляризацию единицы объема вещества.

§2. Термодинамика диэлектриков

1. В феноменологической термодинамике из первого закона термодинамики и второго закона, сформулированного для равновесных процессов, вытекает основное термодинамическое равенство [3]

$$\delta U = T\delta S + \delta A \qquad (2.1)$$

где $\varepsilon = 1+4\pi\alpha$, μ - молярная масса вещества, ρ - плотность вещества, N – число Авогадро, β - поляризуемость молекулы – постоянная величина, характеризующая свойства самой молекулы (атома). Из соотношения (III.3) видно, что ε зависит только от плотности вещества и не зависит от температуры.

Для многоатомных диэлектриков, молекулы которых обладают неизменным дипольным моментом $\mathbf{p}_0$ и называемых полярными диэлектриками, имеет место аналогичное соотношение Клаузиуса-Моссотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{p_0^2 n}{9kT} \qquad (III.4)$$

где n – число молекул в единице объема, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Как показывают физические измерения, для большинства веществ диэлектрическая проницаемость близка к единице [9]. Однако есть кристаллические вещества, для которых диэлектрические свойства отличаются от указанных выше свойств. К ним относится, в частности, сегнетоэлектрики, типичным представителем которых является титанат бария $Ba\,TiO_3$.

Для сегнетоэлектриков являются характерными следующие свойства. Во-первых, в определенном температурном интервале диэлектрическая проницаемость принимает большие значения (~6000÷10000). Во-вторых, ε зависит от напряженности поля, электрическая индукция приобретает нелинейную зависимость от поля. В-третьих, электрическая индукция зависит от предыстории данного состояния, что приводит к явлению гистерезиса.

В качестве другого типа вещества, для которого имеет место более сложная зависимость, чем (III.1), (III.2), можно привести пьезоэлектрики, представителем которых является, например, кристаллы кварца SiO_2. Такие вещества обладают ярко выраженной анизотропией. К тому же, помимо обычной зависимости поляризации от поля (III.2), наблюдается зависимость поляризации от деформации [4]

$$\begin{aligned} P_i &= \beta_{i1}u_1 + \beta_{i2}u_2 + \beta_{i3}u_3 + \beta_{i4}u_4 + \\ &+ \beta_{i5}u_5 + \beta_{i6}u_6 + \beta_{i7}u_7 \end{aligned} \qquad (III.5)$$

где $u_1=u_{11}$, $u_2=u_{22}$, $u_3=u_{33}$,, $u_4=u_{23}$,, $u_5=u_{13}$,, $u_6=u_{12}$, u_{ij} – компоненты тензора малых деформаций, β_{ij} – пьезоэлектрические коэффициенты.

$$J = \int_V \left(\delta\mathbf{w} \cdot div\,\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^s : \delta\hat{u} + \mathbf{a} \cdot rot\ \delta\mathbf{w} \right) dV =$$

$$= \int_V \left(\delta w_i \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ki} + \sigma_{ki}^s : \delta u_{ik} + \varepsilon_{ijk} a_i \frac{\partial}{\partial x_j} \delta w_k \right) dV$$

Подставляя полученное выражение в (II.1) и учитывая уравнения равновесия (I.10), получим окончательное выражение для элементарной работы

$$\delta A = \int_V \left(\hat{\sigma}^s : \delta\hat{u} \right) dV = \int_V \left(\sigma_{ji}^s : \delta u_{ij} \right) dV \tag{II.2}$$

Приложение III. Диэлектрики в электрическом поле

В достаточно широком диапазоне изменения электрического поля поляризацию $\mathbf{P}$ можно считать пропорциональной полю $\mathbf{E}$. Для изотропных диэлектриков

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \tag{III.1}$$

для анизотропных

$$\mathbf{P} = \hat{\alpha} \cdot \mathbf{E} \tag{III.2}$$

где α - называется диэлектрической восприимчивостью, $\hat{\alpha}$ - тензор диэлектрической восприимчивости – симметричный тензор 2 ранга. Эти величины не зависят от поля. В сильных электрических полях линейные соотношения (III.1), (III.2) нарушаются.

Для одноатомных газов, представляющих собой, так называемый, неполярный диэлектрик, в широком диапазоне изменения давления известно соотношение Клаузиуса-Моссотти [4]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{\mu}{\rho} = \frac{N\beta}{3} = const \tag{III.3}$$

Здесь U - внутренняя энергия системы, T - абсолютная температура системы, S - энтропия системы, δA - элементарная работа, совершаемая внешними телами над системой.

Физический анализ выражения для элементарной работы δA говорит о том, что δA представляет собой линейную дифференциальную форму вида

$$\delta A = \sum_\alpha Q_\alpha \delta q_\alpha$$

где q_α $(\alpha=1,\dots,n)$ -представляют собой обобщенные термодинамические переменные и относятся к «внешним» термодинамическим переменным, значения которых определяются состоянием тел, не входящих в систему; n – число независимых внешних переменных, которые вместе с температурой T однозначно определяют состояние системы в термодинамическом равновесии; Q_α $(\alpha=1,\dots,n)$ - обобщенные термодинамические силы, относящиеся к «внутренним» термодинамическим параметрам, значения которых определяются состоянием частиц (тел), входящих в систему.

В случае, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия или совершает термодинамически равновесный процесс, внутренние параметры системы, согласно 2-му исходному положению термодинамики, являются функциями температуры и внешних параметров [3]. Так, в случае изотропного газообразного вещества, не подверженного действию внешнего силового поля, и в отсутствии электрического поля имеем $\delta A=-p\delta V$, где p – гидростатическое давление.

2. Рассмотрим случай недеформируемого диэлектрика, подверженного действию однородного электрического поля. Выберем в качестве системы некоторый его объем V вместе с электрическим полем. Тогда δA представляет собой работу, затрачиваемую на поляризацию диэлектрика и изменение поля в нем, а интеграл (1.4) заменяется выражением

$$\delta A = V \frac{\mathbf{E} \cdot \delta\mathbf{D}}{4\pi}$$

В этом случае основное термодинамическое равенство принимает вид

$$\delta U = T\delta S + V\frac{\mathbf{E}\cdot\delta\mathbf{D}}{4\pi} \qquad (2.2)$$

и роль обобщенных термодинамических переменных играют компоненты вектора **D**: D_1, D_2, D_3, а роль обобщенных термодинамических сил $VE_1/4\pi$, $VE_2/4\pi$, $VE_3/4\pi$ (здесь и далее используется декартова система координат x_1, x_2, x_3).

Из теории термодинамических потенциалов известно, что при выборе основного термодинамического равенства в форме (2.2), величины T, $VE_1/4\pi$, $VE_2/4\pi$, $VE_3/4\pi$ являются функциями энтропии S и компонент вектора $\mathbf{D}$ [3]. С физической точки зрения, связанной с методикой измерения соответствующих величин, является более удобной другая форма основного термодинамического равенства, содержащая либо свободную энергию $F=U-TS$, либо «измененную» свободную энергию $F' = F-V\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}/4\pi =$ $= U-TS-V\,\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}/4\pi$

$$\delta F = -S\delta T + V\frac{\mathbf{E}\cdot\delta\mathbf{D}}{4\pi} \qquad (2.3)$$

$$\delta F' = -S\delta T - V\frac{\mathbf{D}\cdot\delta\mathbf{E}}{4\pi} \qquad (2.4)$$

Из выражения (2.4) следует, что F', S, $\mathbf{D}$ зависят от T, E_1, E_2, E_3 и выполняются следующие соотношения

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial E_i}\right)_{T,E_j} = -\frac{V}{4\pi}D_i \qquad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,E_j} = \frac{V}{4\pi}\frac{\partial D_i}{\partial T} \qquad (2.6)$$

$$J = \oint_\Sigma \mathbf{p}_n\cdot\delta\mathbf{w}\,d\Sigma = \oint_\Sigma \mathbf{n}\cdot\hat{\sigma}\cdot\delta\mathbf{w}\,d\Sigma = \int_V div(\hat{\sigma}\cdot\delta\mathbf{w})dV =$$
$$= \int_V\left(\delta\mathbf{w}\cdot div\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^T:\nabla\delta\mathbf{w}\right)dV =$$
$$= \int_V\left(\delta\mathbf{w}\cdot div\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^s:\nabla\delta\mathbf{w} + \hat{\sigma}^{aT}:\nabla\delta\mathbf{w}\right)dV =$$
$$= \int_V\left(\delta w_i\frac{\partial}{\partial x_j}\sigma_{ji} + \sigma_{ij}{}^s\frac{\partial}{\partial x_j}\delta w_i + \sigma_{ji}{}^a\frac{\partial}{\partial x_j}\delta w_i\right)dV$$

Здесь $\hat{\sigma}^s$ - симметричная часть тензора напряжений, $\hat{\sigma}^{aT}$ - антисимметричная часть тензора напряжений с трансформированной матрицей. Т.к. двойное внутреннее произведение симметричного и антисимметричного тензоров 2 ранга равно нулю, то

$$\hat{\sigma}^s:\nabla\delta\mathbf{w} = \hat{\sigma}^{sT}:(\nabla\delta\mathbf{w})^s$$

где

$$(\nabla\delta\mathbf{w})^s_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\delta w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial\delta w_i}{\partial x_k}\right) = \delta\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial w_i}{\partial x_k}\right)\right] = \delta\,u_{ik}$$

$u_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial w_i}{\partial x_k}\right)$ - тензор малых деформаций [6].

Далее, используя (I.7) и соотношения

$$\hat{\sigma}^{aT} = -\hat{\sigma}^a\,, \quad rot\,\delta\mathbf{w} = -\hat{\hat{\varepsilon}}:(\nabla\delta\mathbf{w}) \quad \left((rot\,\delta\mathbf{w})_i = \varepsilon_{ijk}\frac{\partial\delta w_k}{\partial x_j}\right)$$

приведем выражение для J к виду

$$\oint\limits_{\Sigma}(\mathbf{r}\times\mathbf{p}_n)d\Sigma=\int\limits_{V}(\mathbf{r}\times div\,\hat{\sigma}+2\mathbf{a})dV \tag{I.8}$$

Учитывая уравнение движение (I.5), приходим к уравнению моментов количества движения в дифференциальной форме

$$\rho\frac{d\mathbf{k}}{dt}=2\mathbf{a}+\rho\mathbf{m} \tag{I.9}$$

В случае равновесия среды без микровращений *(**k**=0)* соотношения (I.5), (I.9) переходят в уравнения равновесия

$$\begin{aligned} &div\,\hat{\sigma}+\rho\mathbf{f}=0\\ &2\mathbf{a}+\rho\mathbf{m}=0 \end{aligned} \tag{I.10}$$

выражающие собой равенство нулю главного вектора и главного момента внешних сил, действующих на жидкую частицу.

Приложение II. Элементарная работа внешних сил, совершаемая на бесконечно малых перемещениях среды

Предположим, что среда совершает медленное движение, описываемое полем перемещений **w**. Тогда работа внешних сил, совершаемая на бесконечно малых перемещениях $\delta\mathbf{w}$ среды, равна работе поверхностных сил, массовых сил и пар сил, распределенных по объему,

$$\delta A=\oint\limits_{\Sigma}\mathbf{p}_n\cdot\delta\mathbf{w}\,d\Sigma+\int\limits_{V}(\rho\mathbf{f}\cdot\delta\mathbf{w}+\rho\mathbf{m}\cdot\delta\varphi)dV \tag{II.1}$$

где $\delta\varphi$ - малый угол поворота частицы, вызванный движением среды и микровращением. Для сред без микровращений имеем $\mathbf{k}=0$, $\delta\varphi=\boldsymbol{\omega}\delta t$, $\boldsymbol{\omega}={}^1/_2\,rot\,\mathbf{v}$. Укажем очевидные преобразования первого слагаемого в выражении (II.1)

Задача определения измененной свободной энергии $F'=F'(T, E_1, E_2, E_3)$ и энтропии $S=S(T, E_1, E_2, E_3)$ сводится к известной процедуре восстановления функции по её дифференциалу. Её выполнение с учетом соотношение (1.2) приводит к следующему выражению для измененной свободной энергии

$$\begin{aligned} F'=F_0-\frac{V}{4\pi}\Bigg(&\int\limits_0^{E_1}D_1(T,E_1',0,0)dE_1'+\\ &+\int\limits_0^{E_2}D_2(T,E_1,E_2',0)dE_2'+\\ &+\int\limits_0^{E_3}D_3(T,E_1,E_2,E_3')dE_3'\Bigg)=F_0'-V\frac{E^2}{8\pi}-V\times\\ &\times\Bigg(\int\limits_0^{E_1}P_1(T,E_1',0,0)dE_1'+\int\limits_0^{E_2}P_2(T,E_1,E_2',0)dE_2'+\\ &+\int\limits_0^{E_3}P_3(T,E_1,E_2,E_3')dE_3'\Bigg) \end{aligned} \tag{2.7}$$

Здесь $F_0=F_0(T)$ - это «постоянная» интегрирования. Как следует из определения измененной свободной энергии, свободная энергия F будет равна

$$
\begin{aligned}
F = F_0 + V\frac{E^2}{8\pi} + V\Big[\mathbf{E}\cdot\mathbf{P} &- \\
&- \int_0^{E_1} P_1\left(T, E_1', 0, 0\right)dE_1' - \\
&- \int_0^{E_2} P_2\left(T, E_1, E_2', 0\right)dE_2' - \\
&- \int_0^{E_3} P_3\left(T, E_1, E_2, E_3'\right)dE_z'\Big]
\end{aligned}
\tag{2.8}
$$

Аналогичные действия при восстановлении энтропии $S=S(T,E_1,E_2,E_3)$ приводят к следующим соотношениям

$$
\begin{aligned}
S = S_0 + \frac{V}{4\pi}\Bigg(&\int_0^{E_1}\frac{\partial D_1}{\partial T}\left(T, E_1', 0, 0\right)dE_1' + \\
&+ \int_0^{E_2}\frac{\partial D_2}{\partial T}\left(T, E_1, E_2', 0\right)dE_2' + \\
&+ \int_0^{E_3}\frac{\partial D_3}{\partial T}\left(T, E_1, E_2, E_3'\right)dE_3'\Bigg) = \\
= V\Bigg(&\int_0^{E_1}\frac{\partial P_1}{\partial T}\left(T, E_1', 0, 0\right)dE_1' + \\
&+ \int_0^{E_2}\frac{\partial P_2}{\partial T}\left(T, E_1, E_2', 0\right)dE_2' + \\
&+ \int_0^{E_3}\frac{\partial P_3}{\partial T}\left(T, E_1, E_2, E_3'\right)dE_3'\Bigg)
\end{aligned}
\tag{2.9}
$$

где ε_{kij} – компоненты тензора Леви-Чивита $\hat{\hat{\varepsilon}}$. В инвариантной форме последнее соотношение можно записать в виде

$$grad\left(\mathbf{A}\times\mathbf{r}\right) = \mathbf{A}\cdot\hat{\hat{\varepsilon}}$$

Тогда

$$\hat{\sigma}^T : grad\left(\mathbf{A}\times\mathbf{r}\right) = \hat{\sigma}^T : \left(\mathbf{A}\cdot\hat{\hat{\varepsilon}}\right) = \mathbf{A}\cdot\hat{\hat{\varepsilon}} : \hat{\sigma}^T = A_i\varepsilon_{ijk}\sigma_{kj}^T = A_i\varepsilon_{ijk}\sigma_{jk}$$

Как известно, тензор 2 ранга $\hat{\sigma}$ можно представить в виде суммы симметричного $\hat{\sigma}^s$ и антисимметричного $\hat{\sigma}^a$: $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}^s + \hat{\sigma}^a$, а двойное внутреннее произведение антисимметричного $\hat{\hat{\varepsilon}}$ и симметричного $\hat{\sigma}^s$ тензоров дает нулевой тензор [8]. Антисимметричному тензору $\hat{\sigma}^a$ можно поставить в соответствие аксиальный вектор **a** посредством соотношения

$$\mathbf{a} = -\frac{1}{2}\hat{\hat{\varepsilon}} : \hat{\sigma}^a \quad \left(a_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\sigma_{jk}^a\right) \tag{I.6}$$

и, наоборот,

$$\hat{\sigma}^a = \hat{\hat{\varepsilon}}\cdot\mathbf{a} \quad \left(\sigma_{ij}^a = \varepsilon_{ijk}a_k\right) \tag{I.7}$$

В силу этого имеем

$$\hat{\sigma}^T : grad\left(\mathbf{A}\times\mathbf{r}\right) = \mathbf{A}\cdot 2\mathbf{a}$$

Тогда J можно записать в виде

$$J = \mathbf{A}\cdot\int_V \left(\mathbf{r}\times div\,\hat{\sigma} + 2\mathbf{a}\right)dV$$

откуда, в силу произвола выбора вектора **A**, следует справедливость следующего выражения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = div\,\hat{\sigma} + \rho \mathbf{f} \qquad \text{(I.5)}$$

- уравнение движения.

Для получения уравнения изменения моментов количества движения в дифференциальной форме преобразуем первое слагаемое в правой части (I.3). Введем постоянный вектор **A** и рассмотрим выражение J

$$J = \mathbf{A} \cdot \oint_{\Sigma} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}_n) d\Sigma = \oint_{\Sigma} \mathbf{A} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}_n) d\Sigma =$$

$$= \oint_{\Sigma} \mathbf{p}_n \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{A}) d\Sigma = \oint_{\Sigma} \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{A}) d\Sigma =$$

$$= \oint_{\Sigma} n_i \sigma_{ij} (\mathbf{r} \times \mathbf{A})_j d\Sigma$$

Применим здесь формулу Гаусса-Остроградского и совершим очевидные преобразования

$$J = \int_V div\left[\hat{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{r})\right] dV =$$

$$= \int_V \left[\, div\,\hat{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{r}) + \hat{\sigma}^T : grad\,(\mathbf{A} \times \mathbf{r})\right] dV =$$

$$= \int_V \left[\, \frac{\partial}{\partial x_i} \sigma_{ij} (\mathbf{A} \times \mathbf{r})_j + \sigma_{ji} \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{A} \times \mathbf{r})_j \right] dV$$

где $\hat{\sigma}^T$ - тензор 2 ранга, определяемый транспонированной матрицей тензора напряжений. Рассмотрим отдельно компоненты тензора $grad(\mathbf{A}\mathrm{x}\mathbf{r})$

$$grad(\mathbf{A} \times \mathbf{r})_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_{jkm} A_k x_m \right) =$$

$$= \varepsilon_{jkm} A_k \delta_{im} = A_k \varepsilon_{kij} = \left(\mathbf{A} \cdot \hat{\hat{\varepsilon}} \right)_{ij}$$

с «постоянной» интегрирования $S_0 = S_0(T)$. В этом случае внутренняя энергия системы $U = F + TS$ будет представляться соотношением

$$\begin{aligned} U = U_0(T) + V\frac{E^2}{8\pi} + V\Big\{ \mathbf{E}\cdot\mathbf{P} &+ \\ + \int_0^{E_1} \left[T\frac{\partial P_1}{\partial T}(T, E_1', 0, 0) - P_1(T, E_1', 0, 0) \right] dE_1' &+ \\ + \int_0^{E_2} \left[T\frac{\partial P_2}{\partial T}(T, E_1, E_2', 0) - P_2(T, E_1, E_2', 0) \right] dE_2' &+ \end{aligned} \qquad (2.10)$$

$$+ \int_0^{E_3} \left[T\frac{\partial P_3}{\partial T}(T, E_1, E_2, E_3') - P_3(T, E_1, E_2, E_3') \right] dE_3' \Big\} =$$

$$= U_0(T) + V\left(\frac{E^2}{8\pi} + \mathbf{E}\cdot\mathbf{P} \right) +$$

$$+ VT^2 \Big\{ \int_0^{E_1} \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{P_1(T, E_1', 0, 0)}{T} \right] dE_1' +$$

$$+ \int_0^{E_2} \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{P_2(T, E_1, E_2', 0)}{T} \right] dE_2' +$$

$$+ \int_0^{E_3} \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{P_3(T, E_1, E_2, E_3')}{T} \right] dE_3' \Big\}$$

где $U_0 = F_0 + TS_0$.

Дальнейшие преобразования выражений (2.8)-(2.10) возможны после установления зависимости $\mathbf{P} = \mathbf{P}(T, E_1, E_2, E_3)$ и связано с выбором конкретного типа диэлектрика.

3. Рассмотрим случай изотропного твердого диэлектрика, вектор поляризации которого связан с вектором напряженности электрического поля **E** линейным соотношением

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E} \tag{2.11}$$

где $\alpha=\alpha(T)$, $\varepsilon=\varepsilon(T)$ - скалярные величины, называемые диэлектрической восприимчивостью и диэлектрической проницаемостью, соответственно [4].

Несложные преобразования приводят к следующим выражениям для F, S и U

$$F = F_0(T) + V\frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \;; \quad S = S_0(T) + V\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\frac{E^2}{8\pi} \;; \tag{2.12}$$

$$U = U_0 + V\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\frac{E^2}{8\pi}$$

В случае анизотропного диэлектрика имеет место общая линейная зависимость

$$P_i = \alpha_{ij}E_j \tag{2.13}$$

(по дважды повторяющимся индексам суммирование от 1 до 3).

Здесь $\alpha_{ij}=\alpha_{ij}(T)$ - тензор диэлектрической восприимчивости, связанный с симметричным тензором диэлектрической проницаемости ε_{ij}, соотношением

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{4\pi}\left(\varepsilon_{ij} - \delta_{ij}\right) \tag{2.14}$$

δ_{ij} - символы Кронекера.

Подстановка (2.13),(2.14) в соотношения (2.8)-(2.10) дает следующие выражения для F, S, U

$$F = F_0 + \frac{V}{8\pi}\varepsilon_{ij}E_iE_j\,, \quad S = S_0(T) + \frac{V}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon_{ij}}{\partial T}E_iE_j\,, \tag{2.15}$$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Законы механики сплошных сред

Как известно, в основе механики сплошных сред (МСС) лежат три закона: сохранения массы, изменения импульсов и изменения моментов количества движения. В применении к произвольному материальному объему V, ограниченному поверхностью Σ, эти законы записываются следующим образом [6]

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho dV = 0 \tag{I.1}$$

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho\mathbf{v}dV = \oint_\Sigma \mathbf{p}_n d\Sigma + \int_V \rho\mathbf{f}dV \tag{I.2}$$

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho(\mathbf{r}\times\mathbf{v} + \mathbf{k})dV = \oint_\Sigma (\mathbf{r}\times\mathbf{p}_n)d\Sigma + \int_V (\mathbf{r}\times\rho\mathbf{f} + \rho\mathbf{m})dV \tag{I.3}$$

где $\mathbf{p}_n = \mathbf{n}\cdot\hat{\sigma}$ ($p_{ni}=n_k\sigma_{ki}$) - поверхностная плотность поверхностных сил, $\hat{\sigma}$ - тензор напряжений, $\boldsymbol{f}$ – массовая плотность массовых сил, $\boldsymbol{k}$ – массовая плотность распределенных моментов количества движения (микровращения), $\boldsymbol{m}$ – массовая плотность распределенных внешних сил, действующих на среду. Здесь не учтены распределенные по поверхности Σ поверхностные пары сил, редко встречающиеся в реальных системах.

Соотношениям (I.1), (I.2) соответствуют дифференциальные уравнения

$$\frac{d\rho}{dt} + div\,\mathbf{v} = 0 \tag{I.4}$$

- уравнение неразрывности,

$$s = s_0 + \frac{\partial \mu}{\partial T}\frac{H^2}{8\pi\rho} \quad ,$$

$$f = f_0 + \frac{\mu H^2}{8\pi\rho} \quad , \tag{5.11}$$

$$u = u_0 + \left(\mu + T\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)\frac{H^2}{8\pi\rho} \quad ,$$

$$p = p_0 + \left(\mu - \rho\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)\frac{H^2}{8\pi}$$

Основное термодинамическое равенство для деформируемой намагничивающейся среды принимает вид аналогичный (3.23), (3.24) в общем случае

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}\delta u_{ik} + \frac{\mathbf{H}}{4\pi}\cdot\delta\frac{\mathbf{B}}{\rho} \quad , \tag{5.12}$$

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}\delta u_{ik} + \frac{H}{4\pi}\cdot\delta\frac{B}{\rho}$$

Полученные соотношения магнитостатики вещества позволяют развивать термодинамику сред, взаимодействующих с магнитным полем. Некоторые следствия из этих соотношений приведены в Приложении IY.

$$U = U_0(T) + \frac{V}{8\pi}\left(\varepsilon_{ij} + T\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)E_i E_j$$

Из приведенных выражений для F, S, U видно, что указанные величины представляются в виде суммы 2-х слагаемых, из которых одно не зависит явно от электрического поля, а второе обращается в нуль при исчезновении поля.

§3. Термодинамика деформируемых диэлектриков

1. В случае деформируемых диэлектриков выражение для элементарной работы δA внешних тел над системой будет содержать элементарную работу механических внешних сил $\delta A_{\text{мех}}$, действующих на систему. Вид выражения для $\delta A_{\text{мех}}$ зависит от свойств диэлектрика. При малых деформациях тела в нем могут возникать неоднородные поля соответствующих характеристик (распределений), что может привести к возникновению термодинамических потоков и нарушению термодинамического равновесия системы или равновесности термодинамического процесса [3]. В этом случае полагают, что малый объем системы характеризуется конечным набором определяющих термодинамических параметров, которые можно считать не меняющимися в пределах этого объема. Это позволяет принять предположение о том, что малый объем находится в термодинамическом равновесии [5].

Переформулируем основное термодинамическое равенство в терминах удельных массовых величин. В качестве системы выберем малый материальный объем ΔV, для которого выполняется закон сохранения массы

$$\rho\Delta V = const \quad \left(\ \delta(\rho\Delta V) = 0\ \right) \tag{3.1}$$

где ρ - плотность среды.

Обозначим через $\theta = 1/\rho$ удельный объем диэлектрика, $u = U/\rho\Delta V$ и $s = S/\rho\Delta V$ удельные внутреннюю энергию и энтропию системы, соответственно. Тогда с учетом (3.1) основное термодинамическое равенство (2.2) можно записать в виде

$$\delta u = T\delta s - \frac{\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}}{4\pi}\delta\theta + \frac{\mathbf{E}}{4\pi}\cdot\delta\left(\frac{\mathbf{D}}{\rho}\right) \tag{3.2}$$

которое в случае деформируемого диэлектрика должно быть дополнено слагаемым $\delta a_{\text{мех}}$, определяющим элементарную работу механических внешних сил над системой, приходящуюся на единицу массы.

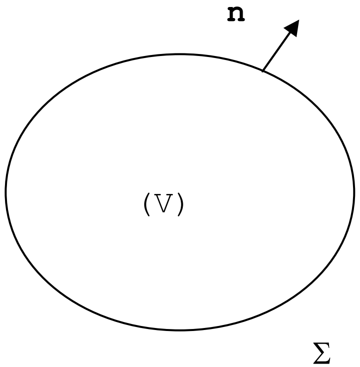

Рис.2

2. Определим величину элементарной работы $\delta a_{мех}$. Для этого рассмотрим систему, представляющую собой некоторый материальный объем *V*, ограниченный поверхностью Σ с единичной внешней нормалью **n** (рис.2). Пусть на систему действуют поверхностные силы с поверхностной плотностью сил $\mathbf{p_n}$, массовые силы с массовой плотностью **f** и распределенные по объему *V* пары сил **m**. Т.к. процесс, совершаемый системой должен быть квазистатическим, то в каждый момент времени должно иметь место механическое равновесие и выполняться уравнения равновесия (см. Приложение I,[6])

$$div\,\hat{\sigma} + \rho\mathbf{f} = 0$$

(3.3)

$$2\mathbf{a} + \rho\,\mathbf{m} = 0$$

где $\hat{\sigma}$ - тензор напряжений, представленный своими компонентами σ_{ik} $(i,k=1,2,3)$ в декартовой системе координат; **a** – аксиальный вектор, соответствующий антисимметричной части $\hat{\sigma}^{a}$ тензора напряжений $a_i = {}^1/_2\,\varepsilon_{ijk}\,\sigma^{a}_{jk}$, **m** - массовая плотность распределенных пар сил, действующих на среду.

Предположим, что изменение состояния системы происходит за счет медленных перемещений среды и описывается полем перемещений **w**. Тогда уравнение неразрывности для бесконечно малых перемещений $\delta\mathbf{w}=\mathbf{v}\delta t$ можно представить в виде

$$\delta\rho + \rho\, div\delta\mathbf{w} = 0 \tag{3.4}$$

где $\delta\rho$ – полное изменение плотности среды. Элементарная работа $\delta A_{\text{мех}}$, совершаемая внешними телами над системой, будет равна

$$\delta f = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{H}{4\pi}\delta\left(\frac{B}{\rho}\right)$$

$$s(T,\rho,E) = s_0(T,\rho) - \frac{1}{4\pi\rho}\int_0^H \frac{\partial B}{\partial T}(T,\rho,H')dH' \tag{5.7}$$

$$f(T,\rho,E) = f_0(T,\rho) + \frac{HB}{4\pi\rho} - \frac{1}{4\pi\rho}\int_0^H B(T,\rho,H')dH' \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} u(T,\rho,E) &= u_0(T,\rho) + \frac{HB}{4\pi\rho} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\rho}\int_0^H \left[T\frac{\partial B}{\partial T}(T,\rho,H') - B(T,\rho,H')\right]dH' = \\ &= u_0(T,\rho) + \frac{HB}{4\pi\rho} + \frac{T^2}{4\pi\rho}\int_0^H \frac{\partial}{\partial T}\frac{B(T,\rho,H')}{T}dH' \end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned} p(T,\rho,H) &= \rho^2\left(\frac{\partial f'}{\partial\rho}\right)_{T,H} = \\ &= p_0(T,\rho) - \frac{1}{4\pi}\rho^2\int_0^H \frac{\partial}{\partial\rho}\left[\frac{B(T,\rho,H')}{\rho}\right]dH' \end{aligned} \tag{5.10}$$

$$f' = f_0 - \frac{\mu H^2}{8\pi\rho} \quad ,$$

$$= U_0(T) + V\left(\frac{H^2}{8\pi} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{M}\right) +$$

$$+ VT^2\left\{\int_0^{H_1}\left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{M_1(T,H_1',0,0)}{T}\right]dH_1' +\right.$$

$$+\int_0^{H_2}\left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{M_2(T,H_1,H_2',0)}{T}\right]dH_2' +$$

$$\left.+\int_0^{H_3}\left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{M_3(T,H_1,H_2,H_3')}{T}\right]dH_3'\right\}$$

$$F = F_0(T) + V\,\frac{\mu H^2}{8\pi}\,,$$

$$S = S_0(T) + V\frac{\partial\mu}{\partial T}\frac{H^2}{8\pi}\,, \qquad (5.5)$$

$$U = U_0 + V\left(\mu + T\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)\frac{H^2}{8\pi}$$

В случае сжимаемого газа соотношения, аналогичные (3.10), (3.11), (3.13), (3.15)-(3.20), имеют вид

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{\mathbf{H}}{4\pi}\cdot\delta\frac{\mathbf{B}}{\rho}\,;$$

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{H}{4\pi}\delta\frac{B}{\rho}\,; \qquad (5.6)$$

$$\delta A_{мех} = \oint_{\Sigma}\mathbf{p}_n\cdot\delta\mathbf{w}\,d\Sigma + \int_V(\rho\mathbf{f}\cdot\delta\mathbf{w} + \rho\mathbf{m}\cdot\delta\boldsymbol{\varphi})dV \qquad (3.5)$$

где $\delta\boldsymbol{\varphi}$ – элементарный угол поворота частицы. Если предположить, что отсутствуют микровращения, то $\delta\boldsymbol{\varphi} = {}^1/_2\ rot\ \mathbf{v}\delta t = {}^1/_2\ rot\ \delta\mathbf{w}$.

Используя связь поверхностной плотности поверхностных сил $\mathbf{p_n}$ с тензором напряжений $\hat{\sigma}$ в виде внутреннего произведения нормали $\mathbf{n}$ и тензора $\hat{\sigma}$ ($p_{ni}=n_{\mathbf{k}}\sigma_{ki}$), а также уравнения (3.3), выражение для $\delta A_{мех}$ представим в виде (см. Приложение II)

$$\delta A_{мех} = \int_V \hat{\sigma}^s : \delta\hat{u}\,dV = \int_V \sigma_{ik}{}^s\delta u_{ki}dV \qquad (3.6)$$

содержащем симметричную часть тензора напряжений $\hat{\sigma}^s$ и тензор малых деформаций $\hat{u}$, компоненты которого в декартовой системе координат имеют вид[6]

$$u_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial w_i}{\partial x_k}\right) \qquad (3.7)$$

Т.о. элементарная работа, совершаемая внешними телами над единицей массы вещества, равна

$$\delta a_{мех} = \frac{1}{\rho}\sigma_{ik}{}^s\delta u_{ki} \qquad (3.8)$$

Дальнейшие преобразования выражения для $\delta a_{мех}$ связаны с разбиением тензоров $\hat{\sigma}$ и $\hat{u}$ на шаровые и девиаторы

$$\sigma_{ik} = -\tilde{p}\delta_{ik} + \breve{\sigma}_{ik}\,, \qquad u_{ik} = \frac{1}{3}u_{mm}\,\delta_{ik} + \breve{u}_{ik}$$

где $\tilde{p} = -\sigma_{mm}/3$, $\breve{\sigma}_{ik}$, $\breve{u}_{ik}$ – компоненты девиаторов тензоров $\hat{\sigma}$, $\hat{u}$.

Для бесконечно малых деформаций

$$\delta u_{mm} = \delta\left(\frac{\partial w_m}{\partial x_m}\right) = \frac{\partial \delta w_m}{\partial x_m} = div\,\delta\mathbf{w}$$

и, в силу уравнения неразрывности (3.4), имеем

$$div\delta\mathbf{w} = -\frac{\delta\rho}{\rho}$$

Окончательно, выражение для $\delta a_{мех}$ имеет вид

$$\delta a_{мех} = \frac{\tilde{p}}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}\delta\breve{u}_{ik} \qquad (3.9)$$

3. Рассмотрим частный случай, когда среда является сжимаемым газом. В этом случае последнее слагаемое в правой части выражения(3.9) отсутствует, а основное термодинамическое равенство (3.2) с учетом механической работы можно записать в виде

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{\mathbf{E}}{4\pi}\cdot\delta\frac{\mathbf{D}}{\rho} \qquad (3.10)$$

если принять обозначение $p = \tilde{p} + \mathbf{E}\cdot\mathbf{D}/4\pi$.

В случае, когда векторы поляризации **P** и напряженности электрического поля **E** колинеарны, последнее слагаемое в (3.10) можно привести к виду $\mathbf{E}\cdot\delta(\mathbf{D}/\rho)=E\,\delta(D/\rho)$, а основное термодинамическое равенство записать в форме

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{E}{4\pi}\delta\frac{D}{\rho} \qquad (3.11)$$

где $E=|\mathbf{E}|$, $D=|\mathbf{D}|$.

Соотношение (3.11) говорит о том, что внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом, зависящим от переменных s, ρ, D/ρ.

$$\begin{aligned} S = S_0 + \frac{V}{4\pi}\Bigg(& \int_0^{H_1}\frac{\partial B_1}{\partial T}(T,H_1',0,0)dH_1' + \\ & + \int_0^{H_2}\frac{\partial B_2}{\partial T}(T,H_1,H_2',0)dH_2' + \\ & + \int_0^{H_3}\frac{\partial B_3}{\partial T}(T,H_1,H_2,H_3')dH_3'\Bigg) = \\ = V\Bigg(& \int_0^{H_1}\frac{\partial M_1}{\partial T}(T,H_1',0,0)dH_1' + \\ & + \int_0^{H_2}\frac{\partial M_2}{\partial T}(T,H_1,H_2',0)dH_2' + \\ & + \int_0^{H_3}\frac{\partial M_3}{\partial T}(T,H_1,H_2,H_3')dH_3'\Bigg) \end{aligned} \qquad (5.3)$$

$$\begin{aligned} U = U_0(T) + V\frac{H^2}{8\pi} + V\Big\{ & \mathbf{H}\cdot\mathbf{M} + \\ & + \int_0^{H_1}\left[T\frac{\partial M_1}{\partial T}(T,H_1',0,0) - M_1(T,H_1',0,0)\right]dH_1' + \\ & + \int_0^{H_2}\left[T\frac{\partial M_2}{\partial T}(T,H_1,H_2',0) - M_2(T,H_1,H_2',0)\right]dH_2' + \\ & + \int_0^{H_3}\left[T\frac{\partial M_3}{\partial T}(T,H_1,H_2,H_3') - M_3(T,H_1,H_2,H_3')\right]dH_3'\Big\} = \end{aligned} \qquad (5.4)$$

§5. Термодинамика магнетиков

Установление вида элементарной работы по изменению магнитного поля и намагничиванию единицы массы вещества позволяет получить термодинамические соотношения для магнетиков. Т.к. выражения (1.4) и (4.4) совпадают с точностью до обозначений, то термодинамические соотношения для магнетиков имеют такой же вид, как и соответствующие соотношения для диэлектриков, если переобозначить **E** на **H**, **D** на **B**, **P** на **M**, диэлектрическую проницаемость ε на магнитную проницаемость μ. Приведем соответствующие соотношениям (2.2)-(2.4), (2.8)-(2.10), (2.12) выражения для недеформируемых магнетиков

$$\delta U = T\delta S + V\frac{\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B}}{4\pi},$$

$$\delta F = -S\delta T + V\frac{\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B}}{4\pi}, \tag{5.1}$$

$$\delta F' = -S\delta T - V\frac{\mathbf{B}\cdot\delta\mathbf{H}}{4\pi}$$

$$\begin{aligned} F = F_0 + V\frac{H^2}{8\pi} + V\Big[\mathbf{H}\cdot\mathbf{M} - \\ - \int_0^{H_1} M_1(T, H_1', 0, 0)\,dH_1' - \\ - \int_0^{H_2} M_2(T, H_1, H_2', 0)\,dH_2' - \\ - \int_0^{H_3} M_3(T, H_1, H_2, H_3')\,dH_3'\Big] \end{aligned} \tag{5.2}$$

Аналогично §2 п.2, можно ввести удельную свободную энергию f и измененную свободную энергию f'

$$f = f(T, \rho, D/\rho) = u - Ts, \tag{3.12}$$

$$f' = f'(T, \rho, E) = f - \frac{ED}{4\pi\rho} = u - Ts - \frac{ED}{4\pi\rho}$$

удовлетворяющие уравнениям

$$\delta f = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{E}{4\pi}\delta\left(\frac{D}{\rho}\right), \tag{3.13}$$

$$\delta f' = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{D}{4\pi\rho}\delta E$$

Отсюда вытекают соотношения, аналогичные (2.5),(2.8)

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial E}\right)_{T,\rho} = -\frac{D}{4\pi\rho}, \tag{3.14}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_{T,\rho} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{D}{4\pi\rho}\right)_{\rho,E}$$

Восстановление функций f', s по их дифференциалам так же, как и в §2 п.2 приводит к следующим выражениям для f', s, f, u

$$f'(T, \rho, E) = f_0(T, \rho) - \frac{1}{4\pi\rho}\int_0^E D(T, \rho, E')\,dE' \tag{3.15}$$

$$s(T,\rho,E)=s_0(T,\rho)-\frac{1}{4\pi\rho}\int_0^E\frac{\partial D}{\partial T}(T,\rho,E')dE' \tag{3.16}$$

$$f(T,\rho,E)=f_0(T,\rho)+\frac{ED}{4\pi\rho}-\frac{1}{4\pi\rho}\int_0^E D(T,\rho,E')dE' \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned}u(T,\rho,E)&=u_0(T,\rho)+\frac{ED}{4\pi\rho}+\\&+\frac{1}{4\pi\rho}\int_0^E\left[T\frac{\partial D}{\partial T}(T,\rho,E')-D(T,\rho,E')\right]dE'=\\&=u_0(T,\rho)+\frac{ED}{4\pi\rho}+\frac{T^2}{4\pi\rho}\int_0^E\frac{\partial}{\partial T}\frac{D(T,\rho,E')}{T}dE'\end{aligned} \tag{3.18}$$

а второе равенство из (3.13) позволяет определить «полное» давление p

$$\begin{aligned}p(T,\rho,E)&=\rho^2\left(\frac{\partial f'}{\partial\rho}\right)_{T,E}=\\&=p_0(T,\rho)-\frac{1}{4\pi}\rho^2\int_0^E\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\frac{D(T,\rho,E')}{\rho}\right]dE'\end{aligned} \tag{3.19}$$

Здесь $f_0(T,\rho)$, $s_0(T,\rho)$, $u_0(T,\rho)$ - постоянные интегрирования, $p_0(T,\rho)=\rho^2(\partial f_0/\partial\rho)_T$ - гидромеханическое давление.

В случае выполнения соотношений (2.11) и (1.2) выражения (3.15)-(3.19) принимают более простой вид

$$f'=f_0-\frac{\varepsilon E^2}{8\pi\rho}\quad, \tag{3.20}$$

При медленном изменении магнитного поля можно воспользоваться приближением квазистационарных токов, когда поле описывается уравнениями магнитостатики [1]

$$c\,rot\,\mathbf{H}=4\pi\mathbf{j}\,,\quad div\,\mathbf{B}=0 \tag{4.2}$$

Используя (4.2) и известное соотношение векторного анализа

$$div(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=\mathbf{B}\cdot rot\,\mathbf{A}-\mathbf{A}\cdot rot\,\mathbf{B}$$

в применении к векторам $\delta\mathbf{A}$ и $\mathbf{H}$ можно преобразовать (4.1) к виду

$$\delta A_{внешн}=\int_{V_1}\left[div\left(\frac{1}{4\pi}\mathbf{H}\times\delta\mathbf{A}\right)+\frac{1}{4\pi}\mathbf{H}\cdot rot\,\delta\mathbf{A}\right]dV \tag{4.3}$$

Используя соотношение $\delta\mathbf{B}=rot\,\delta\mathbf{A}$, дважды применяя формулу Гаусса-Остроградского к первому слагаемому в (4.3) и учитывая то, что $rot\,\mathbf{H}=0$ и $rot\,\delta\mathbf{H}=0$ в объеме V, придем к следующему выражению для $\delta A_{внешн}$

$$\begin{aligned}\delta A_{внешн}&=\int_V\frac{\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B}}{4\pi}dV+\int_{V_1}\frac{\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B}}{4\pi}dV=\\&=\int_{V+V_1}\frac{\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B}}{4\pi}dV\end{aligned} \tag{4.4}$$

В связи с отсутствием джоулева нагрева в области V_1 можно считать, что выражение (4.4) определяет собой работу внешних источников, затрачиваемую на изменение поля в области $V+V_1$ и намагничивание вещества в V. Тогда данная работа применительно к единице массы вещества представляется соотношением

$$\delta a_{внешн}=\frac{1}{4\pi\rho}\mathbf{H}\cdot\delta\mathbf{B} \tag{4.5}$$

имеющую нормаль **n**, направление которой согласовано с направлением токов ΔJ по правилу правой руки

$$\delta\Phi = \int_{\Delta\Sigma} \delta B_n d\Sigma$$

Учитывая связь вектора магнитной индукции **B** с векторным потенциалом магнитного поля **A**: **B** = *rot* **A** и применяя формулу Стокса, выразим $\delta\Phi$ в виде контурного интеграла по ΔL

$$\delta\Phi = \oint_{\Delta L} \delta\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}$$

Тогда

$$\delta a_{внешн} = \frac{\Delta J}{c}\oint_{\Delta L} \delta\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = \frac{1}{c}\oint_{\Delta L} \delta\mathbf{A}\cdot \Delta J\, d\mathbf{l}$$

Либо, учитывая малость поперечного сечения замкнутого витка ΔL, последнее выражение запишем в виде интеграла по объему ΔV_1 этого витка

$$\delta a_{внешн} = \frac{1}{c}\int_{\Delta V_1} \delta\mathbf{A}\cdot\mathbf{j}\, dV$$

где ΔV_1 - объем витка с током $\Delta J = j\Delta S$, $\mathbf{j}$ - объемная плотность тока в V_1, $j = |\mathbf{j}|$, ΔS - поперечное сечение витка ΔL, $dV = \Delta S dl$, $dl = |d\mathbf{l}|$.

Тогда элементарная работа $\delta A_{внешн}$ внешних источников по изменению токов во всем объеме V_1 будет представляться интегралом по всему объему V_1

$$\delta A_{внешн} = \frac{1}{c}\int_{V_1} \delta\mathbf{A}\cdot\mathbf{j}\, dV \tag{4.1}$$

$$s = s_0 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\frac{E^2}{8\pi\rho} \quad , \quad f = f_0 + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi\rho} \quad ,$$

$$u = u_0 + \left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\frac{E^2}{8\pi\rho} \quad ,$$

$$p = p_0 + \left(\varepsilon - \rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)\frac{E^2}{8\pi}$$

4. Рассмотрим случай упруго деформируемой среды. В этом случае $\delta a_{мех}$ имеет вид (3.9). Аналогично п.3, выражение основного термодинамического равенства можно записать в виде

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta u}_{ik} + \frac{\mathbf{E}}{4\pi}\cdot\delta\frac{\mathbf{D}}{\rho} \tag{3.21}$$

или

$$\delta u = T\delta s + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta u}_{ik} + \frac{E}{4\pi}\cdot\delta\frac{D}{\rho} \tag{3.22}$$

В терминах свободной энергии $f = u - Ts$ или "измененной" свободной энергии $f' = f - \mathbf{E}\cdot\mathbf{D}/4\pi\rho$ основное термодинамическое равенство принимает вид

$$\delta f = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta u}_{ik} + \frac{\mathbf{E}}{4\pi}\cdot\delta\frac{\mathbf{D}}{\rho} \quad , \tag{3.23}$$

$$\delta f' = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta u}_{ik} - \frac{\mathbf{D}}{4\pi\rho}\cdot\delta\mathbf{E}$$

или

$$\delta f = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta}u_{ik} + \frac{E}{4\pi}\delta\frac{D}{\rho} \quad , \qquad (3.24)$$

$$\delta f' = -s\delta T + \frac{p}{\rho^2}\delta\rho + \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s}\breve{\delta}u_{ik} - \frac{D}{4\pi\rho}\delta E$$

Отсюда следует справедливость следующих соотношений

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial E_i}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_j} = -\frac{D_i}{4\pi\rho} \qquad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial \breve{u}_{ik}}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_j} = \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ik}{}^{s} \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E_i}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{D_i}{4\pi\rho}\right)_{\rho,u_{mn},E_j} \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial \breve{\sigma}_{ij}}{\partial E_k}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_p} = -\left(\frac{\partial}{\partial \breve{u}_{ij}}\frac{D_k}{4\pi}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_p}$$

На основе экспериментов установлена зависимость D_i от компонент тензора деформаций u_{jk}. В качестве примера рассмотрим пьезоэлектрик - вещество, поляризующееся при деформации. Для него имеет место зависимость[4]

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\left(\mathbf{P}^{E} + \mathbf{P}^{u}\right) \qquad (3.26)$$

Глава 2. Магнетики

§4. Элементарная работа, совершаемая при намагничивании вещества и изменении магнитного поля

Пусть область V_1 заполнена идеально проводящим электрический ток веществом, а в области V находится непроводящий неподвижный магнетик (см. рис.3). И пусть магнитное поле создается замкнутыми токами, протекающими в области V_1. Предположим, что происходит квазистатическое изменение магнитного поля, которое приводит к возникновению индуцированных токов в V_1. Разобьем область V_1 на бесконечно тонкие замкнутые трубки токов ΔL с поперечным сечением ΔS и индуцированной силой тока ΔJ. В каждом замкнутом витке возникает ЭДС индукции $\delta E_{инд}$, при этом внешние источники ЭДС совершают работу

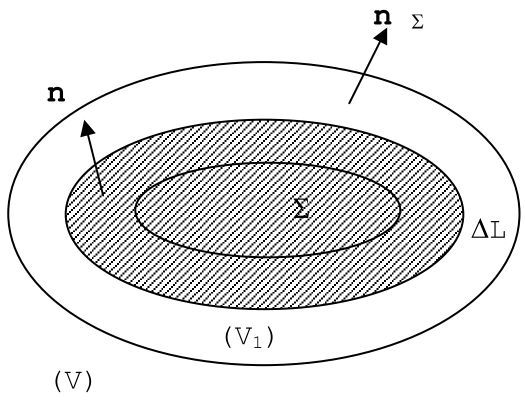

Рис.3

$$\delta a_{внешн} = -\delta E_{инд}\Delta J\, dt$$

которую в соответствии с законом электромагнитной индукции

$$\delta E_{инд} = -\frac{1}{c}\frac{\delta\Phi}{\delta t}$$

можно привести к виду

$$\delta a_{внешн} = \frac{1}{c}\Delta J\delta\Phi$$

где $\delta\Phi$ - изменение потока вектора магнитной индукции через поверхность $\Delta\Sigma$, натянутую на соответствующий контур ΔL и

$$+\rho^2\left[\int_0^{E_1}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_1{}^E}{\rho}\right)(T,\rho,E_1',0,0)dE_1' +\right.$$

$$+\int_0^{E_2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_2{}^E}{\rho}\right)(T,\rho,E_1,E_2',0)dE_2' +$$

$$\left.+\int_0^{E_3}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_3{}^E}{\rho}\right)(T,\rho,E_1,E_2,E_3')dE_3' + \frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{\alpha_{kij}}{\rho}\right)E_k\breve{u}_{ij}\right]\Bigg\}$$

При изучении взаимодействия кристаллов пьезоэлектрика со слабым электрическим полем пренебрегают членами, имеющими порядок выше первой степени по переменным E_i, u_{ij} [7]. Тогда (3.43) переходит в известное более простое выражение [4]

$$\sigma_{ij}{}^e = -\alpha_{kij}E_k \tag{3.37}$$

В Приложении III приведен пример вычисления электрического напряжения в кристалле при его деформировании.

где

$$P_k{}^u = \alpha_{kij}u_{ij}\,, \qquad \alpha_{kij} = \alpha_{kji} \tag{3.27}$$

$$\left\|\alpha_{kij}\right\|_{i,j=1}^{3} = \begin{pmatrix} \beta_{k1} & \beta_{k6} & \beta_{k5} \\ \beta_{k6} & \beta_{k2} & \beta_{k4} \\ \beta_{k5} & \beta_{k4} & \beta_{k3} \end{pmatrix} (k=1,2,3) \tag{3.28}$$

β_{k1}, β_{k2},...,β_{k6} $(k=1,2,3)$- пьезоэлектрические коэффициенты, $\mathbf{P}^{\mathrm{E}}=\mathbf{P}^{\mathrm{E}}(T,\rho,\mathbf{E})$ - такая же составляющая вектора поляризации, как и в случае вещества, не являющегося пьезоэлектриком.

Учитывая соотношения (3.26),(3.27), преобразуем последнее соотношение (3.25) к виду

$$\left(\frac{\partial\breve{\sigma}_{ij}{}^s}{\partial E_k}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_p} = -\alpha_{kij} \tag{3.29}$$

интегрируя которое по E_k, получим выражение

$$\breve{\sigma}^s{}_{ij} = \breve{\sigma}_{ij}{}^M - \alpha_{kij}E_k \tag{3.30}$$

где $\breve{\sigma}_{ij}{}^M = \breve{\sigma}_{ij}{}^M\left(T,\rho,u_{mn}\right)$ - механическая составляющая симметричной части девиатора тензора напряжений. Вычитаемое в выражении (3.30) отвечает обратному пьезоэлектрическому эффекту, проявляющемуся в том, что при наложении электрического поля на пьезоэлектрик в нем возникают напряжения пропорциональные полю (см. Приложение III).

Восстановление «измененной» свободной энергии $f'=f'(T,\rho,u_{ij},\mathbf{E})$ производится по её частным производным (3.25). Воспользуемся выражениями (3.26), (3.27), (3.30). Тогда получим следующие соотношения

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial E_k}\right)_{T,\rho,u_{mn},E_j} = -\frac{1}{4\pi\rho}\left(E_k + 4\pi P_k^{\ E} + \alpha_{kij}u_{ij}\right) \tag{3.31}$$

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial \breve{u}_{ij}}\right)_{T,\rho,E_p} = \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ij}^{\ M} - \frac{1}{\rho}\alpha_{kij}E_k \tag{3.32}$$

Интегрируя по E_k $(k=1,2,3)$ соотношение (3.31), придем к выражению для f'

$$f' = f_0(T,\rho,u_{ij}) - \frac{E^2}{8\pi\rho} - \frac{1}{\rho}\left(\int_0^{E_1} P_1^{\ E}(T,\rho,E_1',0,0)dE_1' + \int_0^{E_2} P_2^{\ E}(T,\rho,E_1,E_2',0)dE_2' + \int_0^{E_3} P_3^{\ E}(T,\rho,E_1,E_2,E_3')dE_3' + \alpha_{kij}E_k u_{ij}\right) \tag{3.33}$$

Отсюда видно, что соотношение (3.32) сводится к выражению

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \breve{u}_{ij}}\right)_{T,\rho} = \frac{1}{\rho}\breve{\sigma}_{ij}^{\ M} \tag{3.34}$$

определяющему часть «измененной» свободной энергии, не зависящей явно от электрического поля.

Из (3.23), (3.33) вытекает равенство для нахождения обобщенной термодинамической силы p

$$p = \rho^2\left(\frac{\partial f'}{\partial \rho}\right)_{T,u_{mn},E_p} = p_0 + \frac{E^2}{8\pi} - \rho^2\left[\int_0^{E_1}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_1^{\ E}}{\rho}\right)(T,\rho,E_1',0,0)dE_1' + \int_0^{E_2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_2^{\ E}}{\rho}\right)(T,\rho,E_1,E_2',0)dE_2' + \int_0^{E_3}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{P_3^{\ E}}{\rho}\right)(T,\rho,E_1,E_2,E_3')dE_3' + \frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{\alpha_{ijk}}{\rho}\right)E_i\breve{u}_{jk}\right] \tag{3.35}$$

где $p_0=p_0(T,\rho,u_{ij})$ - механическая составляющая обобщенной силы p.

Выделим в симметричной части тензора напряжений σ_{ij}^s составляющую σ_{ij}^e, отвечающую за взаимодействие с электрическим полем и представляющую собой разность полного тензора напряжений и его механической составляющей

$$\sigma_{ij}^e = \breve{\sigma}_{ij}^{\ s} - \tilde{p}\delta_{ij} - \breve{\sigma}_{ij}^{\ M} + p_0\delta_{ij} = \tag{3.36}$$

$$= \breve{\sigma}_{ij}^{\ s} - \breve{\sigma}_{ij}^{\ M} - \left(p - \frac{\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}}{4\pi} - p_0\right)\delta_{ij} =$$

$$= -\alpha_{kij}E_k + \delta_{ij}\left\{\frac{E^2}{8\pi} + \mathbf{E}\cdot\mathbf{P} + \right.$$