

## ROZDZIAŁ V

### Termodynamika kryształów

#### V.1. Podstawy termodynamiki

Dotychczas rozważaliśmy oddzielnie wybrane właściwości fizyczne kryształów. W rzeczywistości właściwości te są powiązane ze sobą. Na przykład zmiana temperatury piroelektryka zawsze powoduje nie tylko zmianę polaryzacji kryształu (efekt piroelektryczny), a również, wskutek rozszerzalności cieplnej, odkształcenia kryształu. Deformacja kryształu natomiast wywołuje zmianę polaryzacji (odwrotny efekt piezoelektryczny). Oprócz tego, jak widać z Tabeli II.3.1, różne zjawiska fizyczne są określone przez te same współczynniki. Wskutek silnego powiązania ze sobą różnych efektów w kryształach musimy rozpatrywać związki zachodzące między różnymi zjawiskami. Jedną z najprostszych i skutecznych metod rozważania związków między zjawiskami jest **metoda termodynamiczna** [5, 21, 22].

W termodynamice fenomenologicznej postuluje się istnienie dla układu fizycznego (cieć, ciało stałe, gaz) pewnej funkcji stanu  $U$  nazywanej **energią wewnętrzną**, która jest jednoznacznie określoną funkcją makroskopowych parametrów układu takich jak entropia, objętość, indukcja elektryczna, składowe tensora deformacji i temu podobne. Te parametry makroskopowe określające jednoznacznie stan układu fizycznego nazywamy **uogólnionymi współrzędnymi termodynamicznymi** [5, 21, 22]. Oznaczając uogólnione współrzędne termodynamiczne jako  $x_1, x_2, \dots, x_n$  możemy zapisać następujący wzór na różniczkę zupełną energii wewnętrznej

$$dU(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1,2,\dots,n} \left. \frac{\partial U}{\partial x_i} \right|_{x_j = \text{const}(j \neq i)} dx_i \equiv X_i dx_i \quad (\text{V.1.1})$$

Wielkości

$$X_i = \left. \frac{\partial U}{\partial x_i} \right|_{x_j = \text{const}(j \neq i)} \quad (\text{V.1.2})$$

nazywamy **uogólnionymi siłami termodynamicznymi**, ponieważ wielkości te są powiązane z rzeczywistymi „siłami” działającymi na układ: na przykład z

temperaturą, natężeniem pola elektrycznego, składowymi tensora naprężeń i tp.. Cząstkowe pochodne w (V.1.2) liczymy przy stałych wartości innych uogólnionych współrzędnych termodynamicznych.

Wzór (V.1.1) określa zmianę energii wewnętrznej układu wskutek zmiany uogólnionych współrzędnych termodynamicznych o  $dx_i$ . W doświadczeniu łatwiej jest wykonać i zmierzyć zmiany uogólnionych sił, a nie uogólnionych współrzędnych. W związku z tym zapiszmy wzór (V.1.1) w postaci

$$dU = X_i dx_i + x_i dX_i - x_i dX_i = d(X_i x_i) - x_i dX_i . \quad (\text{V.1.3})$$

Wprowadzając funkcję

$$G(X_1, X_2, \dots, X_n) = U - x_i X_i , \quad (\text{V.1.4})$$

która zależy tylko od uogólnionych sił termodynamicznych, ze wzoru (V.1.3) otrzymujemy

$$dG(X_1, X_2, \dots, X_n) = - x_i dX_i . \quad (\text{V.1.5})$$

Funkcja  $G(X_1, X_2, \dots, X_n)$  nosi nazwę **potencjału termodynamicznego (energii swobodnej) Gibbsa**.

Ze wzoru (V.1.5) wynika, że

$$x_i = - \left. \frac{\partial G}{\partial X_i} \right|_{X_j = \text{const}(j \neq i)} . \quad (\text{V.1.6})$$

Oprócz funkcji  $G(X_1, X_2, \dots, X_n)$  i  $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$  możemy wprowadzić inne potencjały termodynamiczne, które zależą zarówno od współrzędnych uogólnionych, jak i uogólnionych sił termodynamicznych. Zilustrujemy to na przykładzie układu termodynamicznego, którego energia wewnętrzna zależy tylko od entropii  $S$  i objętości  $V$  układu. Ponieważ  $U = U(S, V)$ , różniczka zupełna energii wewnętrznej wynosi

$$dU(S, V) = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV = TdS - pdV . \quad (\text{V.1.7})$$

We wzorze tym jako uogólnione siły termodynamiczne występują: ciśnienie  $P$

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S = \text{const}} , \quad (\text{V.1.8})$$

i temperatura  $T$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V=const} . \quad (\text{V.1.9})$$

Wzory (V.1.8) i (V.1.9) są podstawą fenomenologicznej definicji ciśnienia i temperatury [21,22]. Zapiszmy wzór (V.1.7) w postaci

$$dQ = dU + dA . \quad (\text{V.1.10})$$

Tu  $dQ \equiv TdS$  i jest to ciepło doprowadzone do układu.  $dA = pdV$  jest pracą wykonaną przez układ przy zmianie jego objętości o  $dV$ . Wzór (V.1.10) wyraża treść pierwszej zasady termodynamiki, czyli zasady zachowania energii: ciepło doprowadzone do układu zużywa się na przyrost energii wewnętrznej i na wykonanie pracy przez układ przeciw siłom zewnętrznym [21,22].

Praca wykonana przez otoczenie układu  $dA'$  przy zmianie objętości układu o  $dV$  równa się pracy  $dA$  i ma przeciwny znak [21,22]

$$dA' = -dA . \quad (\text{V.1.11})$$

Z uwzględnieniem (V.1.11) wzór (V.1.10) możemy zapisać w postaci

$$dU = dQ + dA' . \quad (\text{V.1.12})$$

Ze wzoru (V.1.12) wynika, że zmiana energii wewnętrznej układu równa się sumie pracy  $dA'$  wykonanej nad układem przez siły zewnętrzne oraz ciepła doprowadzonego do układu.

Dla rozważanego układu mamy dwie uogólnione współrzędne termodynamiczne  $(S, V)$ , oraz dwie uogólnione siły termodynamiczne  $(p, T)$ . Zgodnie ze wzorem (V.1.4) swobodną energię Gibbsa układu określa wzór

$$G(p, T) = U + pV - TS . \quad (\text{V.1.13})$$

Różniczka zupełna od funkcji (V.1.13) ma postać

$$\begin{aligned} dG(p, T) &= dU + p \cdot dV + V \cdot dp - S \cdot dT - T \cdot dS \\ &= V \cdot dp - S \cdot dT . \end{aligned} \quad (\text{V.1.14})$$

Tu uwzględniliśmy wzór (V.1.7).

Ze wzoru (V.1.14) łatwo otrzymać potencjał termodynamiczny zależny od  $T$  i  $V$ . Zapiszmy wzór (V.1.14) jako

$$dG(p,T) = V \cdot dp - S \cdot dT + p \cdot dV - p \cdot dV .$$

Skąd mamy

$$dF = d(G - pV) = -S \cdot dT - p \cdot dV . \quad (\text{V.1.15})$$

Funkcja

$$F(T,V) = G - pV \equiv U - TS \quad (\text{V.1.16})$$

nosi nazwę **energii swobodnej Helmholtza** [5, 21, 22].

Potencjał termodynamiczny zależny od  $S$  i  $P$  otrzymujemy również ze wzoru (V.1.14), zapisując wzór (V.1.14) w postaci

$$dG(p,T) = V \cdot dp - S \cdot dT + T \cdot dS - T \cdot dS .$$

Skąd mamy

$$dH = d(G + ST) = T \cdot dS + V \cdot dp . \quad (\text{V.1.17})$$

Funkcja

$$H(S,p) = G + ST \equiv U + pV \quad (\text{V.1.18})$$

nosi nazwę **entalpii** [5, 21, 22].

To, który z tych czterech potencjałów termodynamicznych należy zastosować, zależy od warunków, w jakich znajduje się rozważany układ termodynamiczny. W stanie równowagi termodynamicznej każdy z potencjałów termodynamicznych  $U = U(S,V)$ ,  $G(p,T)$ ,  $F(T,V)$ ,  $H(S,p)$  osiąga swoje ekstremum w określonych warunkach termodynamicznych [21,22]:

1. Jeżeli  $U = const$ ,  $V = const$ , to  $dS = 0$  i  $S = S_{\max}$ ,
2. Jeżeli  $S = const$ ,  $V = const$ , to  $dU = 0$  i  $U = U_{\min}$ ,
3. Jeżeli  $S = const$ ,  $p = const$ , to  $dH = 0$  i  $H = H_{\min}$ ,
4. Jeżeli  $T = const$ ,  $V = const$ , to  $dF = 0$  i  $F = F_{\min}$ ,
5. Jeżeli  $T = const$ ,  $p = const$ , to  $dG = 0$  i  $G = G_{\min}$ .

Zadania do § V.1.

1. Stan kryształu określa 7 współrzędnych termodynamicznych: entropia  $S$  i sześć składowych tensora odkształceń  $r_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ). Wykazać, że odpowiednimi siłami termodynamicznymi są temperatura  $T$  i sześć składowych tensora naprężeń  $t_{ij}$ :

$$T = \left( \frac{\partial U(S, r_{ij})}{\partial S} \right)_{r_{ij} = \text{const}}, \quad t_{ij} = \left( \frac{\partial U(S, r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_{T = \text{const}}.$$

*Wskazówka:* praca zużyta na małą zmianę odkształcenia  $dr_{ij}$  jednostki objętości kryształu wynosi  $dA' = t_{ij} dr_{ij}$ .

2. Stan kryształu określa 7 współrzędnych termodynamicznych: entropia  $S$  i sześć składowych tensora odkształceń  $r_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ). Wykazać, że potencjał termodynamiczny Gibbsa  $G(T, t_{ij})$ , energia swobodna Helmholtza  $F(T, r_{ij})$  oraz entalpia  $H(S, t_{ij})$  są określone wzorami

$$G(T, t_{ij}) = U - t_{ij} r_{ij} - TS,$$

$$F(T, r_{ij}) = G + t_{ij} r_{ij} = U - TS,$$

$$H(S, t_{ij}) = G + TS = U - t_{ij} r_{ij}.$$

3. Korzystając z rozwiązania zadania 2 wykazać, że

$$dG(T, t_{ij}) = -r_{ij} dt_{ij} - SdT, \quad (\text{V.1.19a})$$

$$dF(T, r_{ij}) = t_{ij} dr_{ij} - SdT, \quad (\text{V.1.19b})$$

$$dH(S, t_{ij}) = -r_{ij} dt_{ij} + TdS. \quad (\text{V.1.19c})$$

4. Wykazać, że praca zużyta na małą zmianę polaryzacji jednostki objętości kryształu dana jest wzorem

$$dA'_{el} = \frac{1}{4\pi} E_i \cdot dD_i.$$

## V.2. Termodynamika własności dielektryków

Rozważmy kryształ dielektryczny jako układ termodynamiczny. Stan kryształu dielektrycznego jednoznacznie określają 10 współrzędnych termodynamicznych: entropia  $S$ , trzy składowe wektora indukcji elektrycznej  $D_i$  ( $i = x_1, x_2, x_3$ ); sześć składowych tensora odkształceń  $r_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ). Wykażemy teraz, że odpowiednimi siłami termodynamicznymi są: temperatura  $T$ , trzy składowe wektora natężenia pola elektrycznego  $E_i$  ( $i = x_1, x_2, x_3$ ) oraz sześć składowych tensora naprężenia  $t_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ).

Praca zużyta na małą zmianę polaryzacji jednostki objętości kryształu dana jest wzorem [5,17]

$$dA'_{el} = \frac{1}{4\pi} E_i \cdot dD_i \equiv E_i \cdot d\tilde{D}_i . \quad (V.2.1)$$

Tu wprowadziliśmy oznaczenie  $\tilde{D}_i = D_i / 4\pi$ .

Praca zużyta na małą zmianę odkształcenia jednostki objętości kryształu określa wzór [5,16]

$$dA'_{mech} = t_{ij} \cdot dr_{ij} . \quad (V.2.2)$$

Po podstawieniu wzorów (V.2.1) i (V.2.2) do wzoru (V.1.12) otrzymujemy

$$dU(S, \tilde{D}_i, r_{ij}) = TdS + E_i \cdot d\tilde{D}_i + t_{ij} \cdot dr_{ij} . \quad (V.2.3)$$

Z porównania wzorów (V.2.3) i (V.1.1) wynika, że rzeczywiście odpowiednimi siłami termodynamicznymi są: temperatura  $T$ , trzy składowe wektora natężenia pola elektrycznego  $E_i$  ( $i = x_1, x_2, x_3$ ) oraz sześć składowych tensora naprężenia  $t_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ).

Zgodnie z (V.1.5) zmiany termodynamicznego potencjału Gibbsa określa w tym przypadku wzór

$$dG(T, E_i, t_{ij}) = -SdT - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij} . \quad (V.2.4)$$

Biorąc pod uwagę wzór (V.1.6), ze wzoru (V.2.4) otrzymujemy

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{E_i = const, t_{ij} = const} , \quad (V.2.5)$$

$$\tilde{D}_i = - \left. \frac{\partial G}{\partial E_i} \right|_{T=const, t_{ij}=const}, \quad (\text{V.2.6})$$

$$r_{ij} = - \left. \frac{\partial G}{\partial t_{ij}} \right|_{T=const, E_i=const}. \quad (\text{V.2.7})$$

Wszystkie współrzędne termodynamiczne  $S$ ,  $D_i$  i  $r_{ij}$  są funkcjami zmiennych niezależnych ( $T$ ,  $E_i$  i  $t_{ij}$ ). W przypadku małych zmian sił termodynamicznych względem początkowego stanu kryształu, określonego „siłami”  $T_0$ ,  $E_{i0}$  i  $(t_{ij})_0$ , możemy zapisać funkcje  $S$ ,  $D_i$  i  $r_{ij}$  w postaci szeregów

$$S = S_0 + \left( \frac{\partial S}{\partial t_{ij}} \right)_{E_i, T} \cdot [t_{ij} - (t_{ij})_0] + \left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_i - E_{i0}) + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots, \quad (\text{V.2.8a})$$

$$\tilde{D}_i = \tilde{D}_{i0} + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \cdot [t_{kl} - (t_{kl})_0] + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_k - E_{k0}) + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots, \quad (\text{V.2.8b})$$

$$r_{ij} = (r_{ij})_0 + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \cdot [t_{kl} - (t_{kl})_0] + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_k - E_{k0}) + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots \quad (\text{V.2.8c})$$

Rozważmy jako początkowy stan kryształu stan dla którego  $E_{i0} = 0$  ( $\tilde{D}_{i0} = 0$ ),  $(t_{ij})_0 = 0$  ( $(r_{ij})_0 = 0$ ). Wtedy, uwzględniając wzory (V.2.5) – (V.2.7), układ dziesięciu równań (V.2.8) możemy zapisać w postaci

$$\Delta S = S - S_0 = \alpha_{ij} \cdot t_{ij} + p_i \cdot E_i + \frac{C^{t,E}}{T} \cdot \Delta T, \quad (\text{V.2.9a})$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k + p_i \cdot \Delta T, \quad (\text{V.2.9b})$$

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{ijk} \cdot E_k + \alpha_{ij} \cdot \Delta T. \quad (\text{V.2.9c})$$

Tu  $\Delta T = T - T_0$ .

W układzie równań (V.2.9) każdy ze współczynników określa efekt fizyczny. Ze wzoru (V.2.9a) widzimy, że współczynniki  $\alpha_{ij}$

$$\alpha_{ij} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial t_{ij}} \right)_{E_i} = \left( \frac{\partial S}{\partial t_{ij}} \right)_{T, E_i} = \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \quad (\text{V.2.10})$$

określają efekt piezokaloryczny (zewnętrzne naprężenia powodują zmianę temperatury kryształu). Z drugiej strony, ze wzoru (V.2.9c) wynika, że te same współczynniki  $\alpha_{ij}$  określają również rozszerzalność cieplną kryształu (zmiana temperatury powoduje odkształcenia kryształu). Ustaliliśmy tu ważny związek między współczynnikami, które określają różne efekty fizyczne. Jest to jedną z ważnych zalet metody termodynamicznej.

Ze wzorów (V.2.9a) i (V.2.9b) wynika, że współczynniki  $p_i$

$$p_i = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_{t_{ij}} = \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} = \left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (\text{V.2.11})$$

określają efekt elektrokalityczny (zmiana pola elektrycznego wywołuje zmianę temperatury kryształu) i efekt piroelektryczny (zmiana temperatury powoduje zmianę polaryzacji kryształu).

Współczynnik  $C^{t,E}$

$$C^{t,E} = - T \cdot \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{E_i, t_{ij}} = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \quad (\text{V.2.12})$$

jest pojemnością cieplną kryształu przypadającą na jednostkę objętości mierzoną przy stałych naprężeniach i polach elektrycznych.

Współczynniki  $d_{ikl}$

$$d_{ikl} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial t_{kl}} \right)_T = \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (\text{V.2.13})$$

określają efekt piezoelektryczny prosty (zewnętrzne naprężenia powoduje polaryzację kryształu) i efekt piezoelektryczny odwrotny (pole elektryczne wywołuje odkształcenia kryształu).

Współczynniki  $\varepsilon_{ik}$



$$\tilde{\varepsilon}_{ik} \equiv \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \varepsilon_{ki} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} = \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} = \left( \frac{\partial \tilde{D}_k}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (\text{V.2.14})$$

są to składowe tensora przenikalności dielektrycznej. Ze wzoru (V.2.14) wynika ważna właściwość tego tensora: tensor przenikalności dielektrycznej jest tensorem symetrycznym ( $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$ ).

Współczynniki  $s_{ijkl}$

$$s_{ijkl} \equiv s_{klij} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial t_{ij} \partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial t_{ij}} \right)_{T, E_i} = \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \quad (\text{V.2.15})$$

są to składowe tensora sprężystości kryształu mierzone w warunkach stałości temperatury i pola elektrycznego. Ze wzoru (V.2.15) wynika ważna właściwość tego tensora: tensor sprężystości jest tensorem symetrycznym względem zamiany pierwszych dwóch i drugich dwóch wskaźników ( $s_{ijkl} = s_{klij}$ ).

Mnożąc równanie (V.2.9a) przez  $T$  i uwzględniając, iż  $\Delta Q = T \Delta S$ , zapiszmy układ **równań termodynamicznych** (V.2.9) w postaci

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{ijk} \cdot E_k + \alpha_{ij} \cdot \Delta T \quad (\text{V.2.16a})$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k + p_i \cdot \Delta T \quad (\text{V.2.16b})$$

$$\Delta Q = T \alpha_{ij} \cdot t_{ij} + T p_i \cdot E_i + \rho c^{t,E} \cdot \Delta T \quad (\text{V.2.16c})$$

Tu wielkość  $c^{t,E} = C^{t,E} / \rho$  jest pojemnością cieplną odniesioną do jednostki masy ( $\rho = m/V$ ) i nazywa się **cieplem właściwym**.

Układ równań termodynamicznych (V.2.16) całkowicie opisuje wszystkie możliwe efekty pierwszego rzędu (efekty liniowe) w dielektrykach. Ze wzoru (V.2.16a) wynika, że deformacja kryształu może powstać nie tylko wskutek działania na kryształ ciśnienia zewnętrznego ale również wskutek zmiany temperatury próbki oraz wskutek działania pola elektrycznego. Ze wzoru (V.2.16b) widzimy, że kryształ polaryzuje się nie tylko pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego ale również wskutek zmiany temperatury próbki oraz wskutek działania zewnętrznych sił mechanicznych. Ze wzoru (V.2.16c) wynika, że zmiany temperatury kryształu mogą powstać nie tylko wskutek ogrzewania (oziębienia) kryształu ale również wskutek ściskania kryształu oraz wskutek działania nań pola elektrycznego.

Macierz współczynników określająca efekty fizyczne w dielektrykach ma postać

$$\begin{bmatrix} [s_{ijkl}] & [d_{ijk}] & [\alpha_{ij}] \\ [d_{ijk}] & [\tilde{\epsilon}_{ij}] & [p_i] \\ [\alpha_{ij}] & [p_i] & Tc^{t,E} \end{bmatrix}. \quad (\text{V.2.17})$$

Wyrazy leżące na przekątnej głównej ( $[s_{ijkl}]$ ,  $[\tilde{\epsilon}_{ij}]$ ,  $Tc^{t,E}$ ) przedstawiają **efekty główne**: sprężystość, przenikalność dielektryczną, pojemność cieplną. Wyrazy nie leżące na przekątnej przedstawiają **efekty sprzężone**: efekty piezoelektryczne proste i odwrotne, rozszerzalność cieplną, zjawisko piezokaloryczne, efekty pirokaloryczne i elektrokalityczne.

Wyżej jako niezależne zmienne określające stan kryształu dielektrycznego wybraliśmy  $T$ ,  $E_i$ ;  $t_{ij}$ . Wybierzemy teraz jako niezależne zmienne następujące wielkości: entropię  $S$ ; trzy składowe wektora natężenia pola elektrycznego  $E_i$  ( $i = x_1, x_2, x_3$ ); sześć składowych tensora naprężeń  $t_{ij}$  ( $i, j = x_1, x_2, x_3$ ). Potencjałem termodynamicznym względem wybranych zmiennych jest entalpia. Istotnie, zapisując wzór (V.2.4) w postaci

$$dG(T, E_i, t_{ij}) = -d(ST) - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij} + TdS, \quad (\text{V.2.18})$$

natychmiast otrzymujemy, że potencjałem termodynamicznym względem wybranych zmiennych jest entalpia

$$dH(S, E_i, t_{ij}) = d(G + TS) = TdS - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij}. \quad (\text{V.2.19})$$

Korzystając z równania (V.2.19) wyprowadźmy teraz równania termodynamiczne kryształu.

Ze wzoru (V.2.19) otrzymujemy

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{E_i = \text{const}, t_{ij} = \text{const}}, \quad (\text{V.2.20})$$

$$\tilde{D}_i = - \left. \frac{\partial H}{\partial E_i} \right|_{S = \text{const}, t_{ij} = \text{const}}, \quad (\text{V.2.21})$$

$$r_{ij} = - \left. \frac{\partial H}{\partial t_{ij}} \right|_{S = \text{const}, E_i = \text{const}}. \quad (\text{V.2.22})$$

Wszystkie parametry termodynamiczne  $T$ ,  $D_i$  i  $r_{ij}$  są funkcjami zmiennych niezależnych  $(S, E_i$  i  $t_{ij})$ . W przypadku małych zmian zmiennych niezależnych względem początkowego stanu kryształu:  $S_0, E_{i0} = 0$  i  $(t_{ij})_0 = 0$ , możemy zapisać funkcji  $T$ ,  $D_i$  i  $r_{ij}$  w postaci szeregów

$$T = T_0 + \left( \frac{\partial T}{\partial t_{ij}} \right)_{E_i, S} \cdot t_{ij} + \left( \frac{\partial T}{\partial E_i} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_i + \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots, \quad (\text{V.2.23a})$$

$$\tilde{D}_i = \tilde{D}_{i0} + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} \cdot t_{kl} + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_k + \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots, \quad (\text{V.2.23b})$$

$$r_{ij} = (r_{ij})_0 + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} \cdot t_{kl} + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_k + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots. \quad (\text{V.2.23c})$$

Biorąc pod uwagę wzory (V.2.10) - (V.2.12) oraz wzory (V.2.20) - (V.2.22) otrzymujemy następujące wzory na współczynniki w układzie równań (V.2.23)

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = \frac{T}{C^{t, E}}, \quad (\text{V.2.24a})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial t_{ij}} \right)_{S, E_i} &= \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial t_{ij}} \right)_{E_i}, \\ &= - \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = - \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = -\alpha_{ij} \cdot \frac{T}{C^{t, E}}, \end{aligned} \quad (\text{V.2.24b})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial E_i} \right)_{S, t_{ij}} &= \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial E_i} \right)_{t_{ij}}, \\ &= - \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = - \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = -p_i \cdot \frac{T}{C^{t, E}}, \end{aligned} \quad (\text{V.2.24c})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} = - \left( \frac{\partial^2 H}{\partial E_i \partial t_{kl}} \right)_S = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial E_i} \right)_S = d_{ikl}^{(S)}, \quad (\text{V.2.24d})$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} = \tilde{\varepsilon}_{ik}^{(S)}, \quad (\text{V.2.24e})$$

$$\left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} = s_{ijkl}^{(S)}. \quad (\text{V.2.24f})$$

Po podstawieniu współczynników (V.2.24) do układu równań (V.2.23) mamy

$$T - T_0 = - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot t_{ij} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot E_i + \frac{T}{C^{t,E}} \cdot (S - S_0), \quad (\text{V.2.25a})$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl}^{(S)} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik}^{(S)} \cdot E_k + \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot (S - S_0), \quad (\text{V.2.25b})$$

$$r_{ij} = s_{ijkl}^{(S)} \cdot t_{kl} + d_{kij}^{(S)} \cdot E_k + \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot (S - S_0). \quad (\text{V.2.25c})$$

W układzie równań termodynamicznych (V.2.25)  $d_{ikl}^{(S)}$  są to współczynniki piezoelektryczności mierzone w warunkach stałości entropii i pola elektrycznego;  $\tilde{\varepsilon}_{ik}^{(S)}$  są to składowe tensora przenikalności dielektrycznej mierzone w warunkach stałości entropii i naprężeń;  $s_{ijkl}^{(S)}$  są to składowe tensora sprężystości kryształu mierzone w warunkach stałości entropii i pola elektrycznego.

W podobny sposób możemy otrzymać równania termodynamiczne dla innych zespołów zmiennych niezależnych.

Dotychczas rozważaliśmy własności fizyczne kryształu w przybliżeniu liniowym, przypuszczając, że deformacji i indukcja pola elektrycznego zależą liniowo od naprężeń i natężenia pola elektrycznego. W ramach podejścia termodynamicznego łatwo rozważyć również efekty nieliniowe.

Wyberzemy znów jako niezależne zmienne, określające stan kryształu, następujące wielkości:  $E_i$  - składowe wektora natężenia pola elektrycznego;  $t_{ij}$  - składowe tensora naprężeń;  $T$  - temperatura kryształu. Przypuśćmy, że  $T = T_0 = const$  i rozważmy jako początkowy stan kryształu stan dla którego  $E_{i0} = 0$  ( $\tilde{D}_{i0} = 0$ ),  $(t_{ij})_0 = 0$  ( $(r_{ij})_0 = 0$ ). Zapisując znów funkcje  $\tilde{D}_i(E_i, t_{ij})$  i  $r_{ij}(E_i, t_{ij})$  w postaci szeregów i uwzględniając wyrazy nieliniowe, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \tilde{D}_i &= d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2 \left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) \cdot t_{kl} E_m + \left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} \cdot E_k E_l \right], \quad (\text{V.2.26a}) \end{aligned}$$

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{kij} \cdot E_k$$

$$+ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2 \left( \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) \cdot t_{kl} E_m + \left( \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} \cdot E_k E_l \right] \quad (\text{V.2.26b})$$

Tu uwzględniliśmy wzory (V.2.13) - (V.2.15).

Wprowadzając nowe współczynniki

$$\left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} = - \left( \frac{\partial^3 G}{\partial t_{kl} \partial t_{mn} \partial E_i} \right)$$

$$= \left( \frac{\partial^2 r_{kl}}{\partial t_{mn} \partial E_i} \right) = \left( \frac{\partial d_{ikl}}{\partial t_{mn}} \right)_{E_i} = \left( \frac{\partial s_{klmn}}{\partial E_i} \right)_{t_{ij}} \equiv 2 \cdot \sigma_{iklmn} \quad , \quad (\text{V.2.27a})$$

$$\left( \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} = \left( \frac{\partial s_{ijkl}}{\partial t_{mn}} \right)_{E_i} \equiv 2 \cdot n_{ijklmn}^{(E)} \quad , \quad (\text{V.2.27b})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) = \left( \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_{im}}{\partial t_{kl}} \right) = \left( \frac{\partial^3 G}{\partial t_{kl} \partial E_m \partial E_i} \right)$$

$$= \left( \frac{\partial^2 r_{kl}}{\partial E_m \partial E_i} \right) = \left( \frac{\partial d_{mkl}}{\partial E_i} \right) \equiv 2 \cdot r_{imkl} \quad , \quad (\text{V.2.27c})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} = \left( \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_{ik}}{\partial E_l} \right)_{t_{ij}} \equiv 2 \cdot \rho_{ikl} \quad , \quad (\text{V.2.27d})$$

zapiszmy układ równań (V.2.26) w postaci

$$\tilde{D}_i = d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k + \sigma_{iklmn} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2r_{ikml} \cdot t_{ml} E_k + \rho_{ikl} \cdot E_k E_l$$

$$= (d_{ikl} + \sigma_{iklmn} t_{mn} + r_{imkl} E_l) \cdot t_{kl} + (\tilde{\varepsilon}_{ik} + r_{ikml} t_{ml} + \rho_{ikl} E_l) \cdot E_k \quad , \quad (\text{V.2.28a})$$

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{kij} \cdot E_k + n_{ijklmn} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2\sigma_{kijml} \cdot t_{ml} E_k + r_{klj} \cdot E_k E_l$$

$$= (s_{ijkl} + n_{ijklmn} t_{mn} + \sigma_{mijkl} E_m) \cdot t_{kl} + (d_{kij} + \sigma_{kijml} t_{ml} + r_{klj} \cdot E_l) \cdot E_k \quad . \quad (\text{V.2.28b})$$

Wprowadzając tensory

$$\tilde{d}_{ikl} = d_{ikl} + \sigma_{iklmn} t_{mn} + r_{imkl} E_l \quad , \quad (\text{V.2.29a})$$

$$\tilde{\varepsilon}_i = \tilde{\varepsilon}_{ik} + r_{ikml} t_{ml} + \rho_{ikl} E_l \quad , \quad (\text{V.2.29b})$$

$$\tilde{s}_{ij} = s_{ijkl} + n_{ijklmn} t_{mn} + \sigma_{mijkl} E_m \quad , \quad (\text{V.2.29c})$$

możemy zapisać wzory (V.2.28) w postaci

$$\tilde{D}_i = \tilde{d}_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k, \quad (\text{V.2.30a})$$

$$r_{ij} = \tilde{s}_{ijkl} \cdot t_{kl} + \tilde{d}_{kij} \cdot E_k. \quad (\text{V.2.30b})$$

Wzory (V.2.29) określają zmiany współczynników piezoelektryczności, przenikalności elektrycznej, oraz sprężystości kryształów, które powstają wskutek działania na kryształ pola elektrycznego i naprężeń.

*Przykład V.2.1.* Kryształy piroelektryczne, wskutek braku w strukturze środka symetrii są również kryształami piezoelektrycznymi. W związku z tym przy ogrzewaniu kryształu piroelektrycznego kryształ zawsze wykazuje nie tylko „prawdziwy” **pierwotny efekt piroelektryczny**, ale również „pozorny” **wtórny efekt piroelektryczny**, związany z deformacją kryształu. Rozważmy pierwotny i wtórny efekty piroelektryczne w przypadku gdy kryształ może się swobodnie deformować ( $t_{ij} = \text{const}$  i  $dt_{ij} = 0$ ) i  $E_i = 0$ .

Wyberzemy jako niezależne zmienne, określające stan kryształu, następujące wielkości:  $E_i$  - składowe wektora natężenia pola elektrycznego;  $r_{ij}$  - składowe tensora odkształceń;  $T$  - temperatura kryształu. W tym przypadku funkcjami zmiennych niezależnych ( $T$ ,  $E_i$  i  $r_{ij}$ ) są wielkości  $S$ ,  $D_i$  i  $t_{ij}$ . Biorąc pod uwagę, że przy  $E_i = 0$  składowe wektora indukcji pola elektrycznego pokrywają się ze składowymi wektora polaryzacji ( $D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \equiv P_i$ ), oraz uwzględniając, iż  $dt_{ij} = 0$ , możemy napisać

$$dP_i = \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}} \cdot dT + \left( \frac{\partial P_i}{\partial r_{kl}} \right)_T \cdot dr_{kl}, \quad (\text{V.2.31a})$$

$$dr_{kl} = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{t_{kl}} \cdot dT + \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial t_{mn}} \right)_T \cdot dt_{mn} = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{t_{kl}} \cdot dT. \quad (\text{V.2.31b})$$

Podstawiając  $dr_{kl}$  z równania (V.2.31b) do równania (V.2.31a) i biorąc pod uwagę, że

$$\left( \frac{\partial P_i}{\partial r_{kl}} \right)_T = 4\pi \cdot \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial r_{kl}} \right)_{T, E_i} = 4\pi \cdot \left( \frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{mn}} \right)_{T, E_i} \cdot \left( \frac{\partial t_{mn}}{\partial r_{kl}} \right)_{T, E_i} = 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnkl}, \quad (\text{V.2.32})$$

oraz

$$\alpha_{kl} = \left( \frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{kl}}, \quad (\text{V.2.33})$$

ze wzoru (V.2.31a) otrzymujemy

$$(dP_i)_{t_{kl}} = \left[ \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}} + 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnkl} \alpha_{kl} \right] \cdot dT, \quad (\text{V.2.34})$$

Wyraz  $(dP_i)_{t_{kl}}$  z lewej strony równania (V.2.34) określa zmiany polaryzacji kryształu przy stałym naprężeniu (mechanicznie swobodny kryształ). Pierwotny efekt piroelektryczny przedstawia pierwszy wyraz po prawej stronie (V.2.34)

$$(p_i')_{r_{kl}} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}}. \quad (\text{V.2.35})$$

Wtórny efekt piroelektryczny przedstawia drugi wyraz po prawej stronie równania (V.2.34)

$$(p_i'')_{r_{kl}} = 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnkl} \alpha_{kl}. \quad (\text{V.2.36})$$

*Przykład V.2.2.* Rozważmy dwa efekty termosprężyste. Pierwszy efekt powstaje w kryształach umocowanych tak, że nie zachodzą w nim żadne odkształcenia ( $r_{ij} = 0$ ). Zmiany temperatury takiego **mechanicznie zwanego** kryształu powodują zmiany naprężeń w kryształach. Ten efekt termosprężysty określają tak zwane współczynniki **ciśnienia termicznego**  $(\partial t_{ij} / \partial T)_{r_{ij} = const}$ . Drugi efekt termosprężysty jest związany z tym, że w przypadku gdy kryształ może się swobodnie deformować ( $t_{ij} = const$  i  $dt_{ij} = 0$ ) temperatura kryształu zmienia się. Ten efekt określają współczynniki **ciepła deformacji**  $T(\partial S / \partial r_{ij})_T$ . Wykażemy, że między współczynnikami ciśnienia termicznego i ciepła deformacji istnieje związek

$$\left( \frac{\partial S}{\partial r_{ij}} \right)_T = - \left( \frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{r_{ij} = const}. \quad (\text{V.2.37})$$

Związek (V.2.37) łatwo udowodnić, korzystając ze wzoru (V.1.19b) dla różniczki zupełnej energii swobodnej Helmholtza

$$dF(T, r_{ij}) = \left( \frac{\partial F}{\partial r_{ij}} \right)_T dr_{ij} + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{r_{ij}} dT \equiv t_{ij} dr_{ij} - SdT, \quad (\text{V.2.38})$$

Ze wzoru (V.2.38) wynika, że

$$\left( \frac{\partial S}{\partial r_{ij}} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial r_{ij} \partial T} \right), \quad (\text{V.2.39a})$$

$$\left( \frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{r_{ij}} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial r_{ij} \partial T} \right). \quad (\text{V.2.39b})$$

Z porównania (V.2.39a) i (V.2.39b) wynika związek (V.2.37).

*Zadania do § V.2.*

1. Wykazać, że w kryształach mających środek symetrii układ równań termodynamicznych ma postać

$$\Delta S = \alpha_{ij} \cdot t_{ij} + \frac{C^{t,E}}{T} \cdot \Delta T, \quad (\text{V.2.40a})$$

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + \alpha_{ij} \cdot \Delta T. \quad (\text{V.2.40b})$$

2. Z równania (V.2.40a) wynika, że naprężenia wywołują zmianę temperatury kryształu. Natomiast ze wzoru (V.2.40b) wynika, że zmiana temperatury kryształu powoduje deformacje kryształu. Wykazać, że ten wtórny efekt przy  $\Delta S = 0$  określa wzór

$$r_{ij}^l = -\alpha_{ij} \alpha_{kl} \frac{T}{C^{t,E}} \cdot t_{kl}. \quad (\text{V.2.41})$$

3. Korzystając z układu równań (V.2.28) wykazać, że nieliniowe zjawiska w kryształach, zawierających środek symetrii określa układ równań

$$\tilde{D}_i = (\tilde{\epsilon}_{ik} + 2r_{ikml} t_{ml}) \cdot E_l, \quad (\text{V.2.40a})$$

$$r_{ij} = (s_{ijkl} + n_{ijklmn} t_{mn}) \cdot t_{kl} + r_{klij} E_l \cdot E_k. \quad (\text{V.2.40b})$$

4. Udowodnić, że w kryształach, zawierających środek symetrii silne pole elektryczne może wywołać efekt piezoelektryczności.

*Wskazówka:* skorzystać z równania (V.2.29a).



### V.3. Związki między współczynnikami mierzonymi w różnych warunkach

Wartości liczbowe współczynników, które określają mechaniczne, cieplne, elektryczne właściwości kryształów zależą od warunków przy których wykonuje się ich pomiar. Na przykład, mierzone współczynniki piroelektryczności będą różne w zależności od tego czy kryształ jest mechanicznie zwarty, czy jest mechanicznie swobodny. Omówimy główne warunki doświadczenia i znajdziemy związki między współczynnikami mierzonymi w różnych warunkach.

#### a. Warunki termiczne

$T = const$  (pomiar izotermiczny). W tym przypadku kryształ przez cały czas znajduje się w równowadze termicznej z otoczeniem.

$S = const$  (pomiar adiabatyczny). Są to warunki doświadczenia przeprowadzonego dostatecznie szybko, aby między różnymi częściami kryształu oraz kryształem i otoczeniem nie zachodziła wymiana ciepła.

#### b. Warunki elektryczne

$E_i = const$  (elektrycznie swobodny kryształ). Warunek stałości natężenia pola elektrycznego można otrzymać łącząc między sobą elektrody znajdujące się na powierzchniach płytki krystalicznej. W tym przypadku cała powierzchnia kryształu będzie miała ten sam potencjał elektryczny.

$D_i = const$  (elektrycznie zwarty kryształ). Ten warunek bardzo trudno otrzymać doświadczalnie. Najbliżej do tego warunku są doświadczenia wykonane na cienkiej płytce krystalicznej z rozłączonymi elektrodami.

#### c. Warunki mechaniczne

$t_{ij} = const$  (mechanicznie swobodny kryształ). W tym przypadku kryształ znajduje się w takich warunkach, że może się swobodnie deformować.

$r_{ij} = const$  (mechanicznie zwarty kryształ). Ten warunek bardzo trudno otrzymać doświadczalnie, ponieważ należałoby umieścić kryształ w takim ośrodku którego sztywność sprężysta byłaby nieskończona.

*Przykład V.3.1.* Współczynniki  $s_{ijkl}$ ,  $d_{ijk}$ ,  $\tilde{\epsilon}_{ik}$  w układzie równań (V.2.16) są to współczynniki mierzone przy stałej temperaturze (warunki izotermiczne). Natomiast współczynniki  $s_{ijkl}^{(S)}$ ,  $d_{ijk}^{(S)}$ ,  $\tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)}$  w układzie równań (V.2.25) są współczynnikami mierzonymi przy stałej entropii (warunki adiabatyczne). Znajdziemy związki między tymi współczynnikami.

W warunkach adiabatycznych entropia kryształu pozostaje stała. Zmianę temperatury kryształu przy warunkach adiabatycznych łatwo znaleźć ze wzoru (V.2.25a), zakładając, że  $S - S_0 = 0$

$$\Delta T \equiv T - T_0 = - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot t_{ij} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot E_i . \quad (\text{V.3.1})$$

Po podstawieniu wzoru (V.3.1) do wzorów (V.2.16a) i (V.2.16b) otrzymujemy

$$r_{ij} = (s_{ijkl} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \alpha_{kl}) \cdot t_{kl} + (d_{ijk} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} p_k) \cdot E_k , \quad (\text{V.3.2a})$$

$$\tilde{D}_i = (d_{ikl} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \alpha_{kl}) \cdot t_{kl} + (\tilde{\epsilon}_{ik} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i p_k) \cdot E_k . \quad (\text{V.3.3b})$$

Z porównania wzorów (V.3.2) z odpowiednimi wzorami (V.2.25) znajdujemy

$$d_{ikl}^{(S)} = d_{ikl} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \alpha_{kl} , \quad (\text{V.3.4a})$$

$$\tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)} = \tilde{\epsilon}_{ik} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i p_k , \quad (\text{V.3.4b})$$

$$s_{ijkl}^{(S)} = (s_{ijkl} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \alpha_{kl}) . \quad (\text{V.3.4c})$$

*Zadania do § V.3.*

1. Wykazać, że między współczynnikami sprężystości kryształu elektrycznie zwartego ( $D_i = 0$ ) i elektrycznie swobodnego ( $E_i = 0$ ) istnieje związek

$$s_{ijkl}^{(D)} = s_{ijkl}^{(E)} - d_{mij} d_{nkl} \tilde{\eta}_{mn} , \quad (T = \text{const}) .$$

Tu  $\tilde{\eta}_{kl} = \eta_{0l} \eta_{kl}$  - tensor nieprzenikalności dielektrycznej (patrz tabelicę II.3.1).

2. Udowodnić, że dla współczynników przenikalności dielektrycznej kryształu mechanicznie zwartego ( $r_{ij} = 0$ ) i mechanicznie swobodnego ( $t_{ij} = 0$ ) zachodzi związek

$$\tilde{\epsilon}_{ij}^{(r)} = \tilde{\epsilon}_{ij}^{(t)} - d_{ikl} d_{jmn} c_{klmn}^{(E)} , \quad (T = \text{const}) .$$

Tu  $c_{klmn}^{(E)}$  - składowe tensora sztywności mierzone przy stałym polu elektrycznym (patrz tabelicę II.3.1).

3. Wykazać, że pojemności cieplne kryształu elektrycznie zwartego ( $D_i = 0$ ) i elektrycznie swobodnego ( $E_i = 0$ ) są związane jako

$$C^{(D)} = C^{(E)} - T p_i p_j \tilde{\eta}_{ij}^T, \quad (t_{ij} = \text{const}) .$$

4. Udowodnić, że między pojemnościami cieplnymi kryształu mechanicznie zwartego ( $r_{ij} = 0$ ) i mechanicznie swobodnego ( $t_{ij} = 0$ ) istnieje związek

$$C^{(r)} = C^{(t)} - T \alpha_{ij} \alpha_{kl} c_{ijkl}^{(T)}, \quad (E_i = \text{const}) .$$

5. Wykazać, że dla współczynników zjawiska piroelektrycznego kryształu mechanicznie zwartego ( $r_{ij} = 0$ ) i mechanicznie swobodnego ( $t_{ij} = 0$ ) zachodzi związek

$$p_i^{(r)} = p_i^{(t)} - \alpha_{jk}^{(E)} c_{jklm}^{(E,T)} d_{ilm}^{(T)} .$$

6. Udowodnić, że między współczynnikami rozszerzalności cieplnej kryształu elektrycznie zwartego ( $D_i = 0$ ) i elektrycznie swobodnego ( $E_i = 0$ ) istnieje związek

$$\alpha_{ij}^{(D)} = \alpha_{ij}^{(E)} - d_{kij}^{(T)} \tilde{\eta}_{kl}^{(T,t)} p_l^{(t)} .$$