

Wykład 14

Termodynamika kryształów

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, 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**.

W termodynamice fenomenologicznej postuluje się istnienie dla układu fizycznego (cieć, ciało stałe, gaz) pewnej funkcji stanu U nazywanej **energiją 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**. Oznaczając uogólnione współrzędne termodynamiczne jako x_1, x_2, \dots, x_n możemy zapisać następujący wzór na różniczkę zupełną energii wewnętrznej

$$dU(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1,2,\dots,n} \left. \frac{\partial U}{\partial x_i} \right|_{x_j = \text{const}(j \neq i)} dx_i \equiv X_i dx_i \quad (14.1)$$

Wielkości

$$X_i = \left. \frac{\partial U}{\partial x_i} \right|_{x_j = \text{const}(j \neq i)} \quad (14.2)$$

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.. Częstkowe pochodne w (14.2) liczymy przy stałych wartości innych uogólnionych współrzędnych termodynamicznych.

Wzór (14.1) 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 (14.1) w postaci

$$dU = X_i dx_i + x_i dX_i - x_i dX_i = d(X_i x_i) - x_i dX_i . \quad (14.3)$$

Wprowadzając funkcję

$$G(X_1, X_2, \dots, X_n) = U - x_i X_i , \quad (14.4)$$

która zależy tylko od uogólnionych sił termodynamicznych, ze wzoru (14.3) otrzymujemy

$$dG(X_1, X_2, \dots, X_n) = -x_i dX_i . \quad (14.5)$$

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

Ze wzoru (14.5) wynika, że

$$x_i = - \left. \frac{\partial G}{\partial X_i} \right|_{X_j = \text{const} (j \neq i)} . \quad (14.6)$$

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

$$dU(S, V) = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV = T dS - p dV . \quad (14.7)$$

We wzorze tym jako uogólnione siły termodynamiczne występują: ciśnienie p

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S = \text{const}} , \quad (14.8)$$

i temperatura T

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V=const} . \quad (14.9)$$

Wzory (14.8) i (14.9) są podstawą fenomenologicznej definicji ciśnienia i temperatury. Zapiszmy wzór (14.7) w postaci

$$dQ = dU + dA . \quad (14.10)$$

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 (14.10) wyrażą 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.

Praca wykonana przez otoczenie układu dA' przy zmianie objętości układu o dV równa się pracy dA i ma przeciwny znak

$$dA' = -dA . \quad (14.11)$$

Z uwzględnieniem (14.11) wzór (14.10) możemy zapisać w postaci

$$dU = dQ + dA' . \quad (14.12)$$

Ze wzoru (14.12) 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 (14.4) swobodną energię Gibbsa układu określa wzór

$$G(p, T) = U + pV - TS . \quad (14.13)$$

Różniczka zupełna od funkcji (14.13) ma postać

$$\begin{aligned} dG(p, T) &= dU + p \cdot dV + V \cdot dp - S \cdot dT - T \cdot dS \\ &= V \cdot dp - S \cdot dT . \end{aligned} \quad (14.14)$$

Tu uwzględniliśmy wzór (14.7).

Ze wzoru (14.14) łatwo otrzymać potencjał termodynamiczny zależny od T i V . Zapiszmy wzór (14.14) jako

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

Skąd mamy

$$dF = d(G - pV) = -S \cdot dT - p \cdot dV \ . \quad (14.15)$$

Funkcja

$$F(T, V) = G - pV \equiv U - TS \quad (14.16)$$

nosi nazwę **energii swobodnej Helmholtza**.

Potencjał termodynamiczny zależny od S i P otrzymujemy również ze wzoru (14.14), zapisując wzór (14.14) w postaci

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

Skąd mamy

$$dH = d(G + ST) = T \cdot dS + V \cdot dp \ . \quad (14.17)$$

Funkcja

$$H(S, p) = G + ST \equiv U + pV \quad (14.18)$$

nosi nazwę **entalpii**.

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:

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 $G = G_{min}$.

Termodynamika właściwości 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

$$dA'_{el} = \frac{1}{4\pi} E_i \cdot dD_i \equiv E_i \cdot d\tilde{D}_i . \quad (14.19)$$

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

Praca zużyta na małą zmianę odkształcenia jednostki objętości kryształu określa wzór

$$dA'_{mech} = t_{ij} \cdot dr_{ij} . \quad (14.20)$$

Po podstawieniu wzorów (14.19) i (14.20) do wzoru (14.12) otrzymujemy

$$dU(S, \tilde{D}_i, r_{ij}) = TdS + E_i \cdot d\tilde{D}_i + t_{ij} \cdot dr_{ij} . \quad (14.21)$$

Z porównania wzorów (14.21) i (14.1) 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 (14.5) zmiany termodynamicznego potencjału Gibbsa określa w tym przypadku wzór

$$dG(T, E_i, t_{ij}) = -SdT - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij} . \quad (14.22)$$

Biorąc pod uwagę wzór (14.6), ze wzoru (14.22) otrzymujemy

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{E_i=const, t_{ij}=const} , \quad (14.23)$$

$$\tilde{D}_i = - \left. \frac{\partial G}{\partial E_i} \right|_{T=\text{const}, t_{ij}=\text{const}}, \quad (14.24)$$

$$r_{ij} = - \left. \frac{\partial G}{\partial t_{ij}} \right|_{T=\text{const}, E_i=\text{const}}. \quad (14.25)$$

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 funkcji S , D_i i r_{ij} w postaci szeregów

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial t_{ij}} \right)_{E_i, T} \cdot [t_{ij} - (t_{ij})_0] + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_i - E_{i0}) + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots, \quad (14.26a)$$

$$\tilde{D}_i = \tilde{D}_{i0} + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \cdot [t_{kl} - (t_{kl})_0] + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_k - E_{k0}) + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots, \quad (14.26b)$$

$$r_{ij} = (r_{ij})_0 + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \cdot [t_{kl} - (t_{kl})_0] + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} \cdot (E_k - E_{k0}) + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (T - T_0) + \dots \quad (14.26c)$$

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 (14.23) – (14.25), układ dziesięciu równań (14.26) możemy zapisać w postaci

$$\Delta S = S - S_0 = \alpha_{ij} \cdot t_{ij} + p_i \cdot E_i + \frac{C^{t,E}}{T} \cdot \Delta T, \quad (14.27a)$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\epsilon}_{ik} \cdot E_k + p_i \cdot \Delta T, \quad (14.27b)$$

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{ijk} \cdot E_k + \alpha_{ij} \cdot \Delta T \quad (14.27c)$$

Tu $\Delta T = T - T_0$.

W układzie równań (14.27) każdy ze współczynników określa efekt fizyczny. Ze wzoru (14.27a) widzimy, że współczynniki α_{ij}

$$\alpha_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial t_{ij}} \right)_{E_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial t_{ij}} \right)_{T, E_i} = \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \quad (14.28)$$

określają efekt piezokaloryczny (zewnętrzne naprężenia powodują zmianę temperatury kryształu). Z drugiej strony, ze wzoru (14.27c) wynika, że te same współczynniki α_{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 (14.27a) i (14.27b) wynika, że współczynniki p_i

$$p_i = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_{t_{ij}} = \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (14.29)$$

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

Współczynnik $C^{t,E}$

$$C^{t,E} = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{E_i, t_{ij}} = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \quad (14.30)$$

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

Współczynniki d_{ikl}

$$d_{ikl} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial t_{kl}} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (14.31)$$

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

Współczynniki ε_{ik}

$$\tilde{\varepsilon}_{ik} \equiv \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \varepsilon_{ki} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} = \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{T, t_{ij}} = \left(\frac{\partial \tilde{D}_k}{\partial E_i} \right)_{T, t_{ij}} \quad (14.32)$$

są to składowe tensora przenikalności dielektrycznej. Ze wzoru (14.32) wynika ważna właściwość tego tensora: tensor przenikalności dielektrycznej jest tensorem symetrycznym ($\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$).

Współczynniki s_{ijkl}

$$s_{ijkl} \equiv s_{klij} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial t_{ij} \partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial t_{ij}} \right)_{T, E_i} = \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, E_i} \quad (14.33)$$

są to składowe tensora sprężystości kryształu mierzone w warunkach stałości temperatury i pola elektrycznego. Ze wzoru (14.33) wynika ważna właściwość tego tensora: tensor sprężystości jest tensorem symetrycznym względem zamiany pierwszych dwóch i drugich dwóch wskaźników ($s_{ijkl} = s_{klij}$).

Mnożąc równanie (14.27a) przez T i uwzględniając, iż $\Delta Q = T\Delta S$, zapiszmy układ **równań termodynamicznych** (14.27) w postaci

$$r_{ij} = s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{ijk} \cdot E_k + \alpha_{ij} \cdot \Delta T \quad (14.34a)$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\varepsilon}_{ik} \cdot E_k + p_i \cdot \Delta T \quad (14.34b)$$

$$\Delta Q = T\alpha_{ij} \cdot t_{ij} + Tp_i \cdot E_i + \rho c^{t,E} \cdot \Delta T \quad (14.34c)$$

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 (14.34) całkowicie opisuje wszystkie możliwe efekty pierwszego rzędu (efekty liniowe) w dielektrykach. Ze wzoru (14.34a) 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 (14.34b) 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 (14.34c) wynika, że zmiany temperatury kryształu mogą powstać nie tylko wskutek ogrzewania (oziębiania) kryształu ale również wskutek ściskania kryształu oraz wskutek działania nań pola elektrycznego.

Macierz współczynników określająca efekty fizyczne w dielektrykach ma postać

$$\begin{bmatrix} [s_{ijkl}] & [d_{ijk}] & [\alpha_{ij}] \\ [d_{ijk}] & [\tilde{\epsilon}_{ij}] & [p_i] \\ [\alpha_{ij}] & [p_i] & Tc^{t,E} \end{bmatrix}. \quad (14.35)$$

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 elektrokaloryczne.