

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Методические вопросы термодинамики диэлектриков

М.А. Микаэлян

Обсуждаются методические вопросы термодинамики диэлектриков. В частности, показано, что в общем случае ни индукция \mathbf{D} , ни поле \mathbf{E} не могут быть приняты в качестве термодинамического параметра, задающего состояние поляризованной среды; таким параметром является поляризация \mathbf{P} . Отмечено также, что связь \mathbf{D} и \mathbf{E} , задаваемая материальным уравнением среды, относится лишь к состояниям равновесным и, следовательно, при флуктуациях \mathbf{P} оказывается нарушенной; в этом смысле материальное уравнение диэлектрика не является аналогом уравнения состояния вещества, связывающего давление и объем.

PACS numbers: 77.22.-d

Содержание

1. Введение (1331).
 2. Свободная энергия поляризованной среды (1333).
 3. Материальное уравнение диэлектрика и термодинамические неравенства для диэлектрической проницаемости как условия термодинамического равновесия системы "среда во внешнем поле" (1335).
 4. Термодинамический параметр диэлектрика (1338).
 5. Заключение (1338).
- Список литературы (1339).

1. Введение

В настоящей работе проводится термодинамическое рассмотрение системы, представляющей собой диэлектрическую среду, находящуюся в электрическом поле внешних зарядов \mathbf{E}^{ex} (поле внешних зарядов в пустоте). Анализируются условия термодинамического равновесия такой системы; состояние среды при этом задается пространственным распределением вектора поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. Рассматриваемой системе в собственно термодинамике можно сопоставить систему "газ под поршнем", для которой в качестве внешнего (по термодинамической терминологии) принято давление p_0 , оказываемое поршнем на газ; в рамках такой аналогии поляризации \mathbf{P} соответствует объем газа v , а внешнему полю \mathbf{E}^{ex} — внешнее давление p_0 (точнее, $-p_0$, см. ниже).

Основная цель статьи состоит в проведении термодинамического рассмотрения системы "среда во внешнем поле", причем такого, которое было бы в точности

аналогично известному рассмотрению системы "газ под поршнем". Такое стремление обусловлено тем, что часто применяемые в термодинамике диэлектриков подходы отличаются по форме от стандартной схемы термодинамического метода. Поясним сказанное.

1. Первичным элементом термодинамического рассмотрения является выражение для работы, производимой над системой. Если работа производится квазистатически и изотермически, то она определяет изменение свободной энергии системы, и, как следует из второго начала термодинамики, для случая "система в термостате" термодинамическому равновесию отвечает минимальность указанной величины на множестве состояний, характеризуемых температурой, равной температуре термостата. Применительно к интересующему нас случаю работа над системой — это работа над зарядами самой среды, взаимные смещения которых определяют вектор поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. Существенно, однако, что заряды среды — это микрообъекты, а между тем традиционное построение термодинамики базируется на понятии работы, производимой "нами", т.е. над теми объектами, которые, в принципе, могут рассматриваться как макроскопические. Применительно к интересующей нас системе "платой" за такой подход оказывается необходимость предварительного рассмотрения так называемых расширенных систем (термин, введенный Леонтовичем [1]). Именно расширенной системе отвечает известное выражение для свободной энергии [2]:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} d\mathbf{D}, \quad \mathcal{F}^{\text{tot}} = \int \mathcal{F} dx, \quad (1)$$

где $dx = dx dy dz$, а индекс "tot" здесь и далее относится к системе в целом¹; в (1) индукция \mathbf{D} и поле \mathbf{E} связаны друг

М.А. Микаэлян. Институт общей физики РАН,
117942 Москва, ул Вавилова 38, Россия
Тел. (095) 135-02-47

Статья поступила 17 сентября 1996 г.,
после доработки 5 июня 1998 г.

¹ Мы следуем терминологии, принятой в книге Ландау и Лифшица [2]: энергетические величины, относящиеся к системе в целом, называются полными; в данной статье они снабжаются индексом "tot". Если это не оговорено, то они относятся к единице объема.

с другим статическим материальным уравнением

$$\mathbf{D} = f(\mathbf{E}, \mathbf{x}), \quad (2)$$

где зависимость от \mathbf{x} отражает возможную неоднородность среды. Выражение (1) имеет смысл свободной энергии системы "среда + внешние заряды", поскольку оно возникает в качестве работы, производимой (квазистатически и изотермически) над внешними зарядами (не зарядами самой среды), взаимодействие которых друг с другом изменено присутствием среды. Что же касается свободной энергии самой среды, то она получается в результате вычитания из \mathcal{F}^{tot} двух "лишних" слагаемых, не имеющих отношения к поляризации как таковой — энергии поля \mathbf{E}^{ex} внешних зарядов в пустоте [2] и энергии взаимодействия с этим полем поляризованной среды [3–6].

Другой пример расширенной ("менее расширенной") системы — это система, которую можно идентифицировать как "среда + внешнее поле". Ее свободная энергия дается выражением

$$F = - \int \mathbf{P} d\mathbf{E}^{\text{ex}}, \quad F^{\text{tot}} = \int F d\mathbf{x}, \quad (3)$$

которое возникает в качестве работы, производимой над средой при ее (квазистатическом и изотермическом) передвижении из бесконечности в данное место пространства, где имеется фиксированное поле $\mathbf{E}^{\text{ex}}(\mathbf{x})$ (поле жесткого конгломерата внешних зарядов, отвечающее фиксированному $\rho^{\text{ex}}(\mathbf{x})$) [3]. Формально F — это объемная плотность величины, получающейся в результате вычитания из \mathcal{F}^{tot} (1) энергии поля \mathbf{E}^{ex} внешних зарядов в пустоте [2]; свободная же энергия самой среды V получается после вычитания из F энергии взаимодействия с полем \mathbf{E}^{ex} [3–6]:

$$V = F - (-\mathbf{E}^{\text{ex}} \mathbf{P}). \quad (4)$$

Предварительное рассмотрение расширенных систем затрудняет исследование отдельных вопросов в общем виде. Так, известные исследования термодинамической устойчивости диэлектриков (в которых центральным является понятие свободной энергии) всегда привязаны к конкретному способу воздействия на среду, от которого оказывается зависящим вид получаемых термодинамических неравенств для диэлектрической проницаемости (выражающих устойчивость среды относительно флуктуаций \mathbf{P}). В литературе, правда, известны исследования и общего характера, в которых в качестве критерия термодинамического равновесия постулируется минимальность \mathcal{F}^{tot} (1) [2, 7, 8]. Такой подход, однако, как отмечалось Киржницем [4], неправомерен. Действительно, \mathcal{F}^{tot} возникает как работа, производимая над внешними зарядами в присутствии среды, и, соответственно, минимальности этой величины отвечает равновесное пространственное распределение внешнего заряда относительно среды (т.е. $\rho^{\text{ex}}(\mathbf{x})$), а отнюдь не равновесное состояние среды (т.е. значение $\mathbf{P}(\mathbf{x})$) относительно фиксированного распределения внешнего заряда.

В разделе 2 свободная энергия поляризованной среды V определяется через работу, производимую непосредственно над зарядами самой среды; последние хоть и

микрообъекты, однако именно их смещения друг относительно друга определяют термодинамический параметр среды $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. Прибавление к V энергии взаимодействия с фиксированным внешним полем \mathbf{E}^{ex} дает свободную энергию системы "среда во внешнем поле", и требование минимальности полного значения этой величины в равновесном состоянии по отношению к произвольным вариациям $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ приводит к термодинамическим неравенствам для диэлектрической проницаемости [9] (см. раздел 3); эти неравенства характеризуют среду как таковую, поскольку их вид не зависит от способа воздействия на нее.

2. Следующее замечание касается неправомерного отношения к материальному уравнению диэлектрика (2) как к прямому аналогу уравнения состояния в собственно термодинамике. Последнее связывает друг с другом (для данной температуры) давление и объем:

$$p = p(v), \quad (5)$$

и справедливо не только для равновесных, но и для неравновесных состояний. Проиллюстрируем это на примере системы "газ под поршнем", для которой внешним параметром является давление p_0 , оказываемое поршнем на газ (оно фиксируется массой груза, лежащего на поршне). Пусть внешнее давление p_0 мгновенно изменяется (изменяется масса груза на поршне); состояние системы становится неравновесным (после чего начнется неравновесный процесс эволюции плотности газа). Однако ввиду быстроты изменения p_0 значения p и v измениться не успевают и, следовательно, связь этих величин, даваемая уравнением состояния (5), остается в силе. По-другому обстоит дело с материальным уравнением диэлектрика, которое относится лишь к состояниям равновесия. Действительно, пусть внешнее поле \mathbf{E}^{ex} мгновенно изменяется (изменяется ρ^{ex} ; относительно корректности такой процедуры см. ²); состояние системы становится неравновесным (после чего начнется неравновесный процесс эволюции поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$). Ввиду быстроты изменения \mathbf{E}^{ex} поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ измениться не успевает, а значит, остается неизменным и деполяризующее поле среды, порождаемое поляризационным зарядом с объемной плотностью $-\text{div} \mathbf{P}$. В итоге имеем: поле \mathbf{E} (равное сумме внешнего и деполяризующего полей) претерпевает изменение (на величину изменения \mathbf{E}^{ex}), в то время как поляризация \mathbf{P} остается прежней. Таким образом, на множестве произвольных неравновесных состояний значения \mathbf{E} и \mathbf{P} никак не скоррелированы друг с другом, т. е. какая-либо связь между этими величинами отсутствует, в том числе, следовательно, отсутствует и связь \mathbf{E} и \mathbf{P} , определяемая

² Если ток \mathbf{j} , обеспечивающий изменение ρ , является продольным ($\text{rot} \mathbf{j} = 0$), то правая часть уравнения

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

обращается в нуль. При этом магнитное поле, а вместе с ним и излучение не возникают; поле \mathbf{E} "послушно" следует за изменениями ρ , подчиняясь при этом уравнениям электростатики. Что касается бесконечно быстрого изменения ρ , то такая процедура не противоречит общим принципам теории относительности, поскольку перемещение заряда не обязано сопровождаться перемещением массы [15] и, кроме того, речь идет о заранее подготовленном эксперименте и, следовательно, не о распространении сигнала.

материальным уравнением (2), в котором произведена подстановка

$$\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}. \quad (6)$$

В разделе 3 материальное уравнение диэлектрика выводится как условие термодинамического равновесия системы "среда во внешнем поле", а именно, как условие экстремальности полной свободной энергии указанной системы. Это условие определяет связь равновесного значения поляризации с фиксированным внешним полем (что является аналогом связи равновесного значения объема газа с фиксированным внешним давлением), откуда после тождественных преобразований и получается материальное уравнение в форме (2).

3. Еще одно замечание касается выбора термодинамического параметра (обобщенной координаты), задающего состояние поляризованной среды. Часто в качестве такового вместо поляризации \mathbf{P} принимается индукция \mathbf{D} (или поле \mathbf{E}). В разделе 4 показывается, что различным состояниям среды (т.е. различным значениям поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, функционалом которой является полная свободная энергия среды) могут отвечать одни и те же значения $\mathbf{D}(\mathbf{x})$ (так же, как и $\mathbf{E}(\mathbf{x})$). Следовательно, в общем случае ни индукция \mathbf{D} , ни поле \mathbf{E} не могут быть приняты в качестве параметров, идентифицирующих состояние поляризованной среды.

Проводимое в статье термодинамическое рассмотрение системы "среда во внешнем поле" отвечает случаю "обычной" электродинамики без пространственной дисперсии. С феноменологической точки зрения это тот случай, когда материальное уравнение (2) является пространственно локальным соотношением, т.е. f — (произвольная) функция, но не функционал.

2. Свободная энергия поляризованной среды

Первичным элементом термодинамического рассмотрения является выражение для элементарной работы над системой, состояние которой в общем случае задается температурой T и некоторым набором параметров $\{a\}$. В рассматриваемом случае система — это поляризованная среда и $\{a\} = \mathbf{P}$; собственно термодинамические параметры типа объема мы для краткости не выписываем. Соответственно, элементарная работа над системой — это работа над зарядами самой среды q_i , смещения которых $d\mathbf{r}_i$ определяют вектор $d\mathbf{P}$.

В частности, если поляризация создается внешним полем \mathbf{E}^{ex} (поле внешних зарядов в пустоте), то элементарная работа, совершаемая этим полем в единице объема, дается выражением

$$\delta A = \frac{1}{\Omega} \sum_i (q_i \mathbf{E}^{\text{ex}}) d\mathbf{r}_i, \quad (7)$$

где суммирование проводится по зарядам среды, содержащимся в физически бесконечно малом объеме Ω . В данной работе, как отмечалось, мы ограничиваемся случаем "обычной" электродинамики без пространственной дисперсии, чему с микроскопической точки зрения отвечает ситуация, когда микроскопические параметры вещества, в том числе смещения $d\mathbf{r}_i$ заряженных частиц, меняются заметным образом лишь на расстояниях, сильно превышающих характерный размер микро-

скопической структуры вещества (радиуса "области влияния", радиуса молекулярного действия и т.п. [10]); последний называется размером пространственной дисперсии и для диэлектриков по порядку величины совпадает с межатомным расстоянием a_0 [2, 10]. Заметим [10], что лишь при соблюдении этого условия математически корректна известная процедура усреднения по физически бесконечно малому объему. Вектор поляризации при этом определяется соотношением

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_i q_i \mathbf{r}_i, \quad (8)$$

с учетом которого выражение (7) для элементарной работы принимает вид

$$\delta A = \mathbf{E}^{\text{ex}} d\mathbf{P}. \quad (9)$$

Поляризация, определяемая (8), удовлетворяет с учетом сказанного условию

$$\left| \frac{\nabla P}{P} \right|^{-1} \gg a_0, \quad (10)$$

имеющему, соответственно, смысл внутренней непротиворечивости макроскопического описания среды, игнорирующего пространственную дисперсию. Если проводить аналогию с системой "газ под поршнем", то аналогом (9) является выражение

$$\delta A = -p_0 dv, \quad (11)$$

из сравнения которого с (9) вытекают следующие формулы соответствия:

$$\mathbf{P} \leftrightarrow v, \quad \mathbf{E}^{\text{ex}} \leftrightarrow -p_0. \quad (12)$$

Если поляризация в среде создается посредством квазистатического и изотермического нарастания \mathbf{E}^{ex} , то работа, совершаемая при этом над средой, определяет ее свободную энергию, для которой с учетом (9) получаем

$$V = \int \mathbf{E}^{\text{ex}} d\mathbf{P}, \quad V^{\text{tot}} = \int V d\mathbf{x}. \quad (13)$$

Написанное выражение для V с учетом (3) тождественно выражению (4), возникающему в результате предварительного рассмотрения расширенной системы "среда + внешнее поле".

Отличительной чертой термодинамики диэлектриков является наличие дальнедействующих (электромагнитных) сил. Это проявляется, в частности, в зависимости свободной энергии однородно поляризованного тела от его геометрической формы. Рассмотрим диэлектрический эллипсоид единичного объема. Среду будем считать однородной (зависимость от \mathbf{x} в материальном уравнении (2) отсутствует), но, вообще говоря, анизотропной и нелинейной; тогда возникающая в однородном внешнем поле \mathbf{E}^{ex} поляризация \mathbf{P} также однородна. Поле \mathbf{E}^{ex} в сумме с собственным (деполяризующим) полем эллипсоида

$$E_i^{\text{dep}} = -4\pi n_i P_i, \quad i = x, y, z \quad (14)$$

(по i нет суммирования; n_i — деполаризующие факторы эллипсоида, $n_x + n_y + n_z = 1$) дает поле \mathbf{E} в среде. Соответственно, для \mathbf{E}^{ex} имеем

$$E_i^{\text{ex}} = E_i + 4\pi n_i P_i, \quad i = x, y, z. \quad (15)$$

Пусть поляризация эллипсоида создается посредством квазистатического и изотермического нарастания \mathbf{E}^{ex} . Подставив (15) в первое соотношение (13), получим

$$V(\mathbf{P}) = V_0(\mathbf{P}) + 2\pi(n_x P_x^2 + n_y P_y^2 + n_z P_z^2), \quad (16)$$

где

$$V_0(\mathbf{P}) = \int_0^{\mathbf{P}} \mathbf{E}(\mathbf{P}') d\mathbf{P}', \quad (17)$$

а $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{P})$ — материальное уравнение среды в форме связи \mathbf{E} и \mathbf{P} , определяемое (2) с подстановкой (6). В разложении (16) зависимость от типа среды дает слагаемое V_0 (17); зависимость же от формы образца возникает через деполаризующие факторы n_i , известным образом выражающиеся через отношения длин осей эллипсоида. Величина V_0 — это свободная энергия эллипсоида типа "иголки", поляризованной вдоль своей оси (ось x): подстановка в (16) $n_x = 0$ и $P_y = P_z = 0$ дает $V = V_0$.

Заметим, что поскольку работа силы не зависит от ее физической природы, то вычисление V по формуле (13) отвечает частному способу создания поляризации, а именно, посредством электрического поля. Если же создавать поляризацию сторонней силой ("руками"), то $V_0(\mathbf{P})$ возникает (по определению) как работа, совершаемая этой силой в единице объема при создании однородной поляризации внутри "иголки" вдоль ее оси [11]. Действительно, если мысленно разбить однородно поляризованный эллипсоид на "иголки", параллельные \mathbf{P} (рис. 1), то первому члену в (16) отвечает работа по поляризации этих "иголок", а второму — работа против общего для всего образца деполаризующего поля $-\int \mathbf{E}^{\text{dep}} d\mathbf{P}$, где \mathbf{E}^{dep} дается выражением (14).

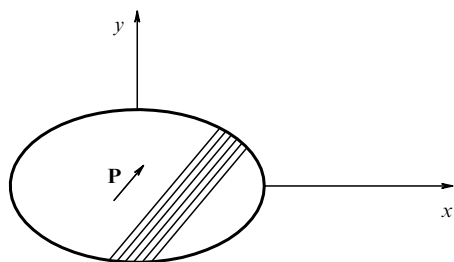


Рис. 1. Однородно поляризованный диэлектрический эллипсоид разбивается на "иголки", параллельные вектору поляризации \mathbf{P} .

Если среда однородна, то величина $V_0(\mathbf{P})$ есть свободная энергия однородно поляризованной бесконечной среды. Для обоснования этого следует разбить последнюю на "иголки" (или, что то же самое, на бесконечные цилиндры), параллельные \mathbf{P} , и учесть, что при этом $\mathbf{E}^{\text{dep}} = 0$ (ввиду отсутствия поляризованного заряда: $-\text{div } \mathbf{P} \equiv 0$) и дополнительная работа против деполаризующего поля не производится. Если же среда неоднородна, то этот случай можно трактовать как изменение

типа среды от точки к точке и при этом V_0 явно зависит от пространственной координаты:

$$V_0 = V_0(\mathbf{P}, \mathbf{x}). \quad (18)$$

Величина $V_0(\mathbf{P}, \mathbf{x})$ может (вместо материального уравнения (2)) быть принята в качестве первичного элемента феноменологического описания среды; при этом она либо задается феноменологически (например, в виде степенного разложения в духе теории Ландау), либо вычисляется из микроскопических соображений.

Обратимся к общему случаю, когда среда (бесконечная или конечный образец) поляризована произвольным неоднородным образом. Пусть поляризация создается сторонней силой ("руками"), причем таким образом, что ее текущее значение равно

$$\mathbf{P}'(\mathbf{x}) = \alpha \mathbf{P}(\mathbf{x}), \quad (19)$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ — ее конечное значение, а α бесконечно медленно "наращивается" от нуля до единицы. Ввиду квазистатичности процесса поле \mathbf{E} определяется статическими уравнениями Максвелла:

$$\text{div } \mathbf{D} = 4\pi \rho^{\text{ex}}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad (20)$$

которые с учетом (6) эквивалентны, как известно, закону Кулона:

$$\mathbf{E} = \int \rho^{\text{tot}}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}) \frac{\boldsymbol{\xi}}{\xi^3} d\xi \equiv \rho^{\text{tot}} * \frac{\mathbf{x}}{x^3}, \quad (21)$$

где символ "*" означает операцию свертки двух функций, а ρ^{tot} — полная плотность заряда, равная сумме плотностей внешнего заряда и поляризационного (индуцированного):

$$\rho^{\text{tot}} = \rho^{\text{ex}} + \rho^{\text{in}}, \quad \rho^{\text{in}} = -\text{div } \mathbf{P}. \quad (22)$$

Подставив (22) в (21), получим³

$$\mathbf{E} = (\rho^{\text{ex}} - \text{div } \mathbf{P}) * \frac{\mathbf{x}}{x^3}. \quad (23)$$

В рассматриваемом случае $\rho^{\text{ex}} = 0$, и поле \mathbf{E} , определяемое (23) и имеющее при этом смысл деполаризующего, равно

$$\mathbf{E}^{\text{dep}} = -\text{div } \mathbf{P} * \frac{\mathbf{x}}{x^3} \quad (24)$$

(в частном случае однородно поляризованного эллипсоида $-\text{div } \mathbf{P}$ δ -функциональна на его границе, и (24) имеет вид (14)). Поскольку \mathbf{E}^{dep} , даваемое (24), есть линейный функционал $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, то для его текущего значения после подстановки (19) имеем

$$\mathbf{E}^{\text{dep}'}(\mathbf{x}) = \alpha \mathbf{E}^{\text{dep}}(\mathbf{x}). \quad (25)$$

Разобьем мысленно среду на бесконечно малые "иголки", которые в каждой точке среды параллельны \mathbf{P} . Работе по поляризации этих "иголок" отвечает на

³ Соотношение (23), будучи интегральным, эквивалентно дифференциальным уравнениям Максвелла (20) (в которых \mathbf{D} дается (6)) вместе с граничными условиями на бесконечности. Точнее, основой для написания последних как раз и является соотношение (23).

единицу объема слагаемое V_0 , а работе против общего для всей среды деполаризующего поля — слагаемое, которое с учетом (19) и (25) равно

$$-\int_0^{\mathbf{P}} \mathbf{E}^{\text{dep}'} d\mathbf{P}' = -\mathbf{E}^{\text{dep}} \mathbf{P} \int_0^1 \alpha d\alpha = -\frac{\mathbf{E}^{\text{dep}} \mathbf{P}}{2}.$$

В итоге для полной свободной энергии как функционала $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ получаем

$$V^{\text{tot}}[\mathbf{P}(\mathbf{x})] = \int \left[V_0(\mathbf{P}) - \frac{\mathbf{E}^{\text{dep}} \mathbf{P}}{2} \right] d\mathbf{x}, \quad (26)$$

где \mathbf{E}^{dep} — функционал $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, даваемый (24); случаю неоднородной среды отвечает дополнительная зависимость V_0 от \mathbf{x} (см. (18)).

Важно отметить, что, в отличие от случая собственно термодинамики, свободная энергия среды, даваемая подынтегральным выражением (26)

$$V = V_0(\mathbf{P}) - \frac{\mathbf{E}^{\text{dep}} \mathbf{P}}{2}, \quad (27)$$

является не функцией, а функционалом ее термодинамического параметра (\mathbf{E}^{dep} — функционал $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, определяемый (24)). Этот факт отражает дальнедействующий характер электромагнитных сил, и применительно к однородно поляризованному эллипсоиду он проявлялся в зависимости его свободной энергии от его геометрической формы (см. формулу (16), которая может быть получена посредством подстановки (14) в (27)).

Перейдем к рассмотрению ситуации, когда данная поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ создается (квазистатически и изотермически) в среде, которая уже находится в фиксированном внешнем поле $\mathbf{E}^{\text{ex}}(\mathbf{x})$. Работа, производимая при этом над зарядами среды, имеет смысл работы над системой "среда во внешнем поле". Силовое поле, поляризующее среду в присутствии фиксированного \mathbf{E}^{ex} , — это либо внешнее электрическое поле, дополнительное к уже существующему (именно в этой роли выступало выше поле \mathbf{E}^{ex} и было дополнительным к фиксированному нулевому внешнему полю), либо это поле сторонних сил неэлектромагнитной природы. Элементарная работа, производимая над зарядами среды и определяющая изменение ее свободной энергии dV , складывается из элементарных работ поляризующего среду силового поля δA и фиксированного внешнего поля $\mathbf{E}^{\text{ex}} d\mathbf{P}$ (см. (9)); соответственно, для δA имеем

$$\delta A = dV - \mathbf{E}^{\text{ex}} d\mathbf{P}.$$

Интегрируя это выражение по \mathbf{P} (считая \mathbf{E}^{ex} фиксированным) и имея в виду, что δA определяет изменение свободной энергии dW системы "среда во внешнем поле", получаем:

$$W = V - \mathbf{E}^{\text{ex}} \mathbf{P}. \quad (28)$$

Подставляя (27) в (28) и интегрируя последнее выражение по объему, занимаемому средой, для полной свободной энергии системы "среда во внешнем поле" имеем

$$W^{\text{tot}}[\mathbf{P}(\mathbf{x})] = \int \left[V_0(\mathbf{P}) - \frac{\mathbf{E}^{\text{dep}} \mathbf{P}}{2} - \mathbf{E}^{\text{ex}} \mathbf{P} \right] d\mathbf{x}, \quad (29)$$

где \mathbf{E}^{dep} — функционал $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, даваемый (24); случаю неоднородной среды отвечает дополнительная зависимость V_0 от \mathbf{x} (см. (18)).

Заметим, что система "среда во внешнем поле" отличается от той, которая во введении идентифицировалась как "среда + внешнее поле". Для последней термодинамический параметр (обобщенная координата) — это расстояние между средой и жестким конгломератом внешних зарядов, или, что то же самое, распределение $\mathbf{E}^{\text{ex}}(\mathbf{x})$ в объеме, занимаемом средой; соответственно, распределение $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, а вместе с ним и полная свободная энергия этой системы F^{tot} (см. (3)), оказываются функциями $\mathbf{E}^{\text{ex}}(\mathbf{x})$. Напротив, системе "среда во внешнем поле" отвечает фиксированное взаимное расположение среды и конгломерата внешних зарядов, а значит, фиксированное распределение $\mathbf{E}^{\text{ex}}(\mathbf{x})$ в объеме, занимаемом средой; термодинамический параметр такой системы — это распределение $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, функционалом которого является W^{tot} (29). Подчеркнем, что W (28) совпадает с F , определяемым (4), только для равновесных значений \mathbf{P} .

3. Материальное уравнение диэлектрика и термодинамические неравенства для диэлектрической проницаемости как условия термодинамического равновесия системы "среда во внешнем поле"

Рассматривая среду (бесконечную или конечный образец), находящуюся во внешнем поле, выделим в ней физически бесконечно малый эллипсоид, характерный размер которого L удовлетворяет неравенствам

$$a_0 \ll L \ll \left| \frac{\nabla P}{P} \right|^{-1}. \quad (30)$$

Выполнение левого неравенства оставляет нас в рамках макроскопического описания среды, а выполнение правого позволяет считать этот эллипсоид поляризованным однородно и применять соответствующие формулы раздела 2; возможность выполнимости двойного неравенства (30) обеспечивается выполнимостью условия пренебрежения пространственной дисперсией (10). Внешним по отношению к указанному эллипсоиду полем \mathbf{E}^{ex} является то поле, которое в случае изъятия его из среды возникло бы в образовавшейся полости; \mathbf{E}^{ex} в сумме с \mathbf{E}^{dep} (14) дает поле \mathbf{E} и, следовательно, определяется (15). Термодинамическому равновесию системы "диэлектрический эллипсоид в однородном внешнем поле" (частному случаю системы "среда во внешнем поле") отвечает минимальность величины

$$U - T_0 S - \mathbf{E}^{\text{ex}} \mathbf{P}, \quad (31)$$

где U — внутренняя энергия эллипсоида, S — его энтропия, T_0 — температура окружающей среды. Мы не приводим доказательства этого, поскольку оно дословно повторяет известное в термодинамике [12], когда выражение для элементарной работы вместо (9) имеет вид (11) и когда вместо (31) минимальна величина

$$U - T_0 S + p_0 v, \quad (32)$$

где v — объем малой части среды, а p_0 — внешнее по отношению к этой части давление. Минимальность

величины (31) на всем множестве состояний означает ее минимальность и на любом его подмножестве, в том числе на том, которое отвечает неизменным значениям температуры T (равной температуре термостата, роль которого играет окружающая эллипсоид часть среды) и собственно термодинамических параметров (не выписываемых явно). Положив в (31) $T_0 = T$ и опустив в свободной энергии $U - TS$ собственно термодинамическую часть, получим величину

$$W = V - \mathbf{E}^{\text{ex}} \mathbf{P}, \quad (33)$$

которая есть свободная энергия системы "среда во внешнем поле" (см. (28)). Необходимые условия минимума W имеют вид

$$(dW)_T = 0, \quad (d^2W)_T \geq 0. \quad (34)$$

Что касается среды в целом, точнее, системы "среда во внешнем поле", то аналогичным образом легко показывается, что термодинамическому равновесию отвечает выполнимость следующих условий для первой и второй вариаций полной свободной энергии W^{tot} (29):

$$(\delta W^{\text{tot}})_T = 0, \quad (\delta^2 W^{\text{tot}})_T \geq 0. \quad (35)$$

Первое из условий (34) после подстановки (33) дает:

$$\mathbf{E}^{\text{ex}} = \frac{dV(\mathbf{P})}{d\mathbf{P}}. \quad (36)$$

Подставляя сюда \mathbf{E}^{ex} (15) и V (16), получаем материальное уравнение в форме связи \mathbf{E} и \mathbf{P} :

$$\mathbf{E} = \frac{dV_0(\mathbf{P})}{d\mathbf{P}}; \quad (37)$$

случаю неоднородной среды отвечает дополнительная зависимость V_0 от \mathbf{x} (см. (18)). Это есть общая запись материального уравнения через величину $V_0(\mathbf{P})$, которая, как отмечалось в разделе 2, может быть принята (вместо материального уравнения) в качестве первичного элемента феноменологического описания среды. Отметим, что материальное уравнение, конечно, может быть получено и в общем виде, т.е. из первого условия (35).

Материальное уравнение в форме (37) впервые было написано Гинзбургом [13] применительно к сегнетоэлектрику:

в изотропном случае

$$V_0 = -\frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 \quad (a > 0, \quad b > 0), \quad (38)$$

и материальное уравнение имеет вид

$$\mathbf{E} = (-a + bP^2)\mathbf{P}. \quad (39)$$

Материальное уравнение в форме связи \mathbf{D} и \mathbf{E} может с учетом (37) и (6) быть задано параметрически (\mathbf{P} — параметр):

$$\mathbf{E} = \frac{dV_0(\mathbf{P})}{d\mathbf{P}}, \quad \mathbf{D} = \frac{dV_0(\mathbf{P})}{d\mathbf{P}} + 4\pi\mathbf{P}. \quad (40)$$

С учетом (37) и (6) тензоры обратной диэлектрической восприимчивости и диэлектрической проницаемости

имеют вид

$$\alpha_{ik}^{-1} \equiv \frac{\partial E_i}{\partial P_k} = \frac{\partial^2 V_0}{\partial P_i \partial P_k}, \quad (41)$$

$$\varepsilon_{ik} \equiv \frac{\partial D_i}{\partial E_k} = \delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik}. \quad (42)$$

Подчеркнем, что материальное уравнение возникает как условие термодинамического равновесия, и, следовательно, для неравновесных значений $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ связь \mathbf{D} и \mathbf{E} , даваемая им, оказывается нарушенной. Об этом говорилось во введении, где отмечалось, что материальное уравнение может рассматриваться как аналог функциональной связи равновесного значения объема газа v с фиксированным внешним давлением p_0 . Действительно, в собственно термодинамике на множестве состояний, характеризуемых температурой, равной температуре термостата ($T = T_0$), (32) принимает вид

$$F + p_0 v, \quad (43)$$

где $F \equiv U - TS$ — свободная энергия газа⁴. Минимальности этой величины в равновесии отвечает условие

$$p_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T, \quad (44)$$

которое связывает равновесное значение v с фиксированным p_0 . Очевидно, что аналогом (44) является соотношение (36) (см. (12)), из которого после тождественных преобразований и получается материальное уравнение (37).

Что же касается уравнения состояния вещества (5), связывающего объем системы не с внешним давлением p_0 , а с давлением самого газа p , то оно, как отмечалось во введении, справедливо как для равновесных, так и для неравновесных состояний. Его аналог в термодинамике диэлектриков — это связь поляризации \mathbf{P} с теми внутренними силами, которые действуют на заряды среды со стороны самой среды; так, в рамках модели осцилляторов это силы, действующие, во-первых, со стороны "пружинок" осцилляторов и, во-вторых, со стороны так называемого действующего поля, из которого вычтено внешнее поле \mathbf{E}^{ex} .

Перейдем к исследованию термодинамической устойчивости диэлектриков [9]. Значительный вклад в понимание этого вопроса был внесен Киржницем [4–6], систематически рассмотревшим различные способы электромагнитного воздействия на среду; в частности, было показано, что при наличии пространственной дисперсии продольная (относительно \mathbf{k}) диэлектрическая проницаемость может принимать отрицательные значения. В указанных работах речь шла о линейных (однородных, изотропных) средах; мы же в данной работе исследуем противоположный случай произвольных нелинейных (неоднородных, анизотропных) сред, но без пространственной дисперсии. Последнему отвечает выполнимость условия (10), делающим правомерным рассмотрение

⁴ Величина $F + p_0 v$ может быть получена как работа, производимая квазистатически и изотермически над газом в присутствии фиксированного внешнего давления p_0 . Соответственно, эта величина есть свободная энергия системы, которую можно было бы идентифицировать как "газ под внешним давлением" (аналог системы "среда во внешнем поле").

физически бесконечно малых объемов, поляризованных однородно.

Термодинамическую устойчивость мысленно выделенного в среде физически бесконечно малого эллипсоида выражает второе условие (34), которое после подстановки в него (28) означает неотрицательность квадратичной формы

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial P_i \partial P_k} \right)_T dP_i dP_k.$$

В этом случае для собственных значений (С.3.) тензора $(\partial^2 V / \partial P_i \partial P_k)_T$ имеем

$$\text{С.3.} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P_i \partial P_k} \right)_T \geq 0. \quad (45)$$

Пусть эллипсоид выбран таким образом, что в системе координат, связанной с его главными осями, тензор $\partial^2 V_0 / \partial P_i \partial P_k$ диагонален; тогда диагональным оказывается и тензор $\partial^2 V / \partial P_i \partial P_k$, где V дается (16). Подставив (16) в (45), получим три неравенства для собственных значений тензора обратной диэлектрической восприимчивости (41):

$$\alpha_{ii}^{-1} \equiv \frac{\partial^2 V_0}{\partial P_i^2} \geq -4\pi n_i \quad (46)$$

(по i нет суммирования), каждое из которых выражает устойчивость относительно флуктуаций соответствующей компоненты P_i . Так как устойчивость среды в целом предполагает устойчивость всех мысленно выделенных в ней эллипсоидов, то результирующим условиям устойчивости отвечает выбор из (46) наиболее сильных неравенств; ввиду $n_i \geq 0$ последние возникают в результате поочередного выбора эллипсоидов-"иглол", параллельных координатным осям ($n_i = 0$):

$$\alpha_{ii}^{-1} \equiv \frac{\partial^2 V_0}{\partial P_i^2} \geq 0 \quad (47)$$

(по i нет суммирования). Эти неравенства означают неотрицательность собственных значений тензора обратной диэлектрической восприимчивости α_{ik}^{-1} (41):

$$\text{С.3.} \left(\frac{\partial E_i}{\partial P_k} \right)_T \geq 0. \quad (48)$$

Соответственно, неотрицательными являются и собственные значения самого тензора диэлектрической восприимчивости α_{ik} , а значит, для собственных значений тензора диэлектрической проницаемости ε_{ik} (42) имеем

$$\text{С.3.} \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k} \right)_T \geq 1. \quad (49)$$

Проведенный вывод термодинамических неравенств (как это видно из самого вывода) охватывает случай анизотропных и нелинейных сред; однако он также включает в себя и случай неоднородных сред, поскольку выделяемые в среде эллипсоиды считались бесконечно малыми, и, значит, их размер предполагался много меньшим характерного размера неоднородности среды. Заметим также, что подобные термодинамические нера-

венства могут быть получены и в общем виде, т.е. из второго условия (35).

Отметим, что неравенства (49) суть аналог известного термодинамического неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \leq 0. \quad (50)$$

Действительно, неравенства (49) возникают в результате тождественных преобразований условий (45), аналог которых в собственно термодинамике есть неравенство $(\partial^2 F / \partial v^2)_T \geq 0$ (см. (12)), которое с учетом (44) выглядит так:

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial v} \right)_T \leq 0, \quad (51)$$

где p_0 и v связаны друг с другом соотношением (44). В равновесии $p = p_0$, и (51) принимает вид (50).

Отметим отдельно случай изотропной среды: $V_0 = V_0(P)$. Материальное уравнение (37) и тензор обратной диэлектрической восприимчивости α_{ik}^{-1} (41) имеют вид:

$$\mathbf{E} = \frac{E(P)\mathbf{P}}{P}, \quad E(P) = \frac{dV_0(P)}{dP}; \quad (52)$$

$$\frac{dE_i}{dP_k} = \frac{dE(P)}{dP} \frac{P_i P_k}{P^2} + \frac{E(P)}{P} \left(\delta_{ik} - \frac{P_i P_k}{P^2} \right), \quad (53)$$

мы воспользовались соотношениями

$$\frac{\partial P}{\partial P_i} = \frac{P_i}{P} \quad \text{и} \quad \frac{\partial P_i}{\partial P_k} = \delta_{ik}.$$

Величины dE/dP и E/P имеют смысл продольной и поперечной (относительно вектора \mathbf{P}) обратных диэлектрических восприимчивостей, соответственно. Условия (48) применительно к тензору (53) означают выполнение неравенств

$$\frac{dE(P)}{dP} \geq 0, \quad \frac{E(P)}{P} \geq 0, \quad (54)$$

первое из которых выражает устойчивость среды относительно флуктуаций модуля вектора поляризации \mathbf{P} , а второе — его направления.

Особо отметим, что второе условие (54) устанавливает сонаправленность векторов \mathbf{E} и \mathbf{P} (материальное уравнение (52) дает лишь их коллинеарность). Отсюда с учетом (6) следует, что векторы \mathbf{E} и \mathbf{D} также сонаправлены.

Проиллюстрируем проделанное примером изотропного сегнетоэлектрика, для которого V_0 дается (38). Выберем локально (в данной точке среды) ось x , коллинеарной вектору \mathbf{P} . При этом материальное уравнение (39) и условия устойчивости (54) имеют вид

$$E_x = (-a + bP_x^2)P_x, \quad (55)$$

$$\frac{dE_x}{dP_x} \geq 0, \quad \frac{E_x}{P_x} \geq 0. \quad (56)$$

Графически (55) изображается в виде известной петли, показанной на рис. 2. Ее участок $M0N$ не удовлетворяет первому условию (56) [13, 14]. Однако еще больший участок $AM0NB$ запрещен вторым условием (56), выражающим устойчивость относительно флуктуаций направления вектора \mathbf{P} . Последнее означает, что в

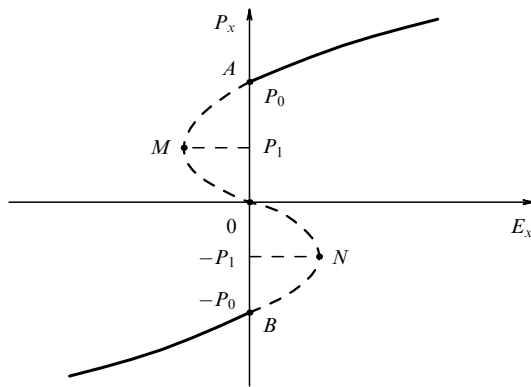


Рис. 2. Материальное уравнение изотропного сегнетоэлектрика в форме связи \mathbf{E} и \mathbf{P} . Участку MON отвечают состояния, неустойчивые "по модулю", а участку $AMONB$ — неустойчивые "по направлению"; $P_0 = \sqrt{a/b}$, $P_1 = \sqrt{a/(3b)}$.

изотропном сегнетоэлектрике гистерезис отсутствует. Физически это отвечает отсутствию энергетического барьера между состояниями с противоположными ориентациями вектора \mathbf{P} (последний, поворачиваясь без изменения своего модуля, обходит энергетический барьер "по долине"). Заметим, что все сказанное в равной степени относится и к магнитному аналогу изотропного сегнетоэлектрика — изотропному ферромагнетику.

4. Термодинамический параметр диэлектрика

Состояние поляризованной среды задается пространственным распределением вектора поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, функционалом которого является свободная энергия среды — центральное понятие при анализе условий термодинамического равновесия. Несмотря на это часто в качестве термодинамического параметра (обобщенной координаты) среды принимается поле \mathbf{E} (или индукция \mathbf{D}). Очевидно, что такой подход правомерен лишь при условии, что поляризация \mathbf{P} может быть выражена через поле \mathbf{E} (или через индукцию \mathbf{D}). В общем случае, однако, это невозможно. Действительно, этого можно было бы достичь, воспользовавшись материальным уравнением, но последнее для этой цели непригодно, поскольку относится лишь к состояниям равновесным. Следовательно, необходимо использовать соотношение (23), определяемое уравнениями Максвелла и справедливое как для равновесных, так и для неравновесных состояний. Это соотношение, однако, "необратимо" — в общем случае $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ не может быть выражено через $\mathbf{E}(\mathbf{x})$: соленоидальная (поперечная в \mathbf{k} -пространстве) компонента поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ не вносит вклада в дивергенцию и, следовательно, не определяется значением $\mathbf{E}(\mathbf{x})$.

Проиллюстрируем сказанное примером тонкой (в пределе — бесконечно тонкой) пластинки, однородно поляризованной в отсутствие внешнего поля; последнему отвечает $\rho^{\text{ex}} = 0$, и (23) принимает вид формулы (24), которая применительно к рассматриваемому случаю имеет вид (14), где $n_x = 1$, $n_y = n_z = 0$ (ось x ортогональна граням пластинки):

$$E_x = -4\pi P_x, \quad \mathbf{E}_t = 0, \quad t = (y, z). \quad (57)$$

Эти же соотношения, записанные для индукции \mathbf{D} (6), выглядят так:

$$D_x = 0, \quad \mathbf{D}_t = 4\pi \mathbf{P}_t, \quad t = (y, z). \quad (58)$$

Из (57) и (58) видно, что поляризация \mathbf{P} не может быть выражена только через \mathbf{E} или только через \mathbf{D} . Исключения составляют лишь частные случаи: для " x -рассмотрения" поляризация может быть выражена через поле (см. первое соотношение (57)), а для " t -рассмотрения" — через индукцию (см. второе соотношение (58)).

Важно отметить, что в целом ряде случаев как поле \mathbf{E} , так и индукция \mathbf{D} все же могут быть приняты в качестве термодинамических параметров. С учетом сказанного выше, это те случаи, когда материальное уравнение "работает", т.е. когда значения $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ равновесны. При этом мы имеем дело с состояниями, которые равновесны по параметру \mathbf{P} , но, вообще говоря, неравновесны по другим (в том числе собственно термодинамическим) параметрам. Примером может служить ситуация, когда нас интересует равновесное распределение внешнего заряда относительно среды, чему соответствует минимальность \mathcal{F}^{tot} (1) (см. введение). Множеству конкурирующих состояний здесь отвечают различные распределения внешнего заряда $\rho^{\text{ex}}(\mathbf{x})$, которые считаются созданными квазистатически. Последнее означает, что на указанном множестве состояний распределения $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ равновесны (отвечая каждый раз соответствующим распределениям $\rho^{\text{ex}}(\mathbf{x})$); соответственно, имеет силу материальное уравнение среды, которое, в свою очередь, позволяет выразить \mathbf{P} как через \mathbf{E} , так и через \mathbf{D} .

5. Заключение

Проведенное термодинамическое рассмотрение основано на понятии работы, производимой непосредственно над зарядами самой среды; последние хоть и микрообъекты, однако именно их пространственные смещения определяют состояние поляризованной среды. Такое построение по форме соответствует стандартной схеме термодинамического метода и в точности аналогично имеющему место в собственно термодинамике; оно не апеллирует к предварительному рассмотрению расширенных систем, которое, как отмечалось во введении, обусловлено стремлением иметь дело лишь с объектами макроскопическими.

Состояние поляризованной среды задается пространственным распределением поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{x})$, которая в общем случае не может быть выражена только через \mathbf{D} или только через \mathbf{E} ; иначе говоря, различным распределениям $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ могут отвечать одинаковые распределения как $\mathbf{D}(\mathbf{x})$, так и $\mathbf{E}(\mathbf{x})$. Следовательно, ни индукция \mathbf{D} , ни поле \mathbf{E} не могут в общем случае идентифицировать состояние поляризованной среды.

Важно отметить, что уравнения Максвелла никак не ограничивают возможных значений поляризации, т.е. множеству конкурирующих состояний отвечают всевозможные распределения $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. Роль уравнений Максвелла сводится лишь к тому, чтобы определить поле $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ (а также индукцию $\mathbf{D}(\mathbf{x})$), отвечающее данному $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. Действительно, термодинамика рассматривает лишь такие неравновесные состояния, которые могут быть созданы равновесным образом, т.е. квазистатически (бесконечно медленно); соответственно, на множестве произвольных

неравновесных состояний справедливы статические уравнения Максвелла (20), которые эквивалентны закону Кулона (23):

$$\mathbf{E} = (\rho^{\text{ex}} - \text{div } \mathbf{P}) * \frac{\mathbf{x}}{x^3}.$$

Последний и позволяет определить поле $\mathbf{E}(\mathbf{x})$, отвечающее данному (произвольному) $\mathbf{P}(\mathbf{x})$.

В проведенном построении в качестве первичного элемента феноменологического описания диэлектрика вместо материального уравнения было принято выражение для свободной энергии однородно поляризованной бесконечной среды $V_0(\mathbf{P})$; эта величина либо задается феноменологически (например, в виде степенного разложения в духе теории Ландау), либо вычисляется из микроскопических соображений. Через нее в общем виде записывается полная свободная энергия $V^{\text{tot}}[\mathbf{P}(\mathbf{x})]$ среды (бесконечной или конечного образца), поляризованной произвольным неоднородным образом. Добавление к V^{tot} энергии взаимодействия с фиксированным внешним полем дает полную свободную энергию системы "среда во внешнем поле" $W^{\text{tot}}[\mathbf{P}(\mathbf{x})]$, и эта величина, как следует из второго начала термодинамики, принимает в состоянии равновесия минимальное значение. Математическим выражением последнего являются условия $\delta W^{\text{tot}} = 0$ и $\delta^2 W^{\text{tot}} \geq 0$. Первое из них определяет материальное уравнение среды, которое оказывается в общем виде записанным через $V_0(\mathbf{P})$; возникая в качестве условия равновесия, материальное уравнение относится, следовательно, лишь к состояниям равновесным, что, в частности, означает, что оно не является аналогом уравнения состояния вещества в собственно термодинамике. Второе из написанных условий определяет термодинамические неравенства для диэлектрической проницаемости, которые выражают устойчивость среды относительно флуктуаций поляризации \mathbf{P} . Применительно к случаю "обычной" электродинамики без пространственной дисперсии — это следующие неравенства: для произвольной (неоднородной, анизотропной, нелинейной) среды собственные значения тензора диэлектрической проницаемости больше или равны единице; эти неравенства являются аналогом известного термодинамического неравенства $(\partial p / \partial v)_T \leq 0$, выражающего устойчивость среды относительно флуктуаций ее объема.

В частном случае изотропной среды устойчивости относительно флуктуаций направления вектора \mathbf{P} отвечает сонаправленность векторов \mathbf{E} и \mathbf{P} ; соответственно, сонаправленными являются и векторы \mathbf{E} и $\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$. Из сказанного, в частности, вытекает запрет на существование в изотропных средах состояний со спонтанным полем \mathbf{E} (при $\mathbf{D} = 0$): равенство $\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0$ означает противонаправленность векторов \mathbf{E} и \mathbf{P} . Другой иллюстрацией сонаправленности \mathbf{E} и \mathbf{P} может служить отсутствие гистерезиса в изотропном сегнетоэлектрике (можно показать, что подобное утверждение справедливо и по отношению к магнитному аналогу изотропного сегнетоэлектрика — изотропному ферромагнетику).

Автор благодарит А.М. Игнатова, В.П. Макарова и А.А. Рухадзе за полезные обсуждения результатов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 96-02-16256-а).

Список литературы

1. Леонтович М А *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (М.: Наука, 1983)
2. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
3. Киттель Ч *Статистическая термодинамика* (М.: Наука, 1977)
4. Киржниц Д А *УФН* **119** 357 (1976)
5. Долгов О В, Киржниц Д А, Лосяков В В *ЖЭТФ* **83** 1894 (1982)
6. Киржниц Д А *УФН* **152** 399 (1987)
7. Смоленский Г А и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Л.: Наука, 1985)
8. Лайнс М, Гласс А *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (М.: Мир, 1981)
9. Микаэлян М А *Крат. сообщ. по физике* (5–6) 30 (1993)
10. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М.: Наука, 1965)
11. Микаэлян М А *Крат. сообщ. по физике* (7–8) 61 (1992)
12. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
13. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945)
14. Иона Ф, Ширани Д *Сегнетоэлектрические кристаллы* (М.: Мир, 1965)
15. Болотовский Б М, Быков В П *УФН* **160** (6) 141 (1990)

Methodological aspects of the thermodynamics of dielectrics

M.A. Mikaelyan

*Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 38, 117942 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 135-0247*

Some methodological aspects of the thermodynamics of dielectrics are discussed. It is noted that in the general case neither displacement \mathbf{D} nor field \mathbf{E} can be taken as the thermodynamic parameter of a dielectric and that polarisation \mathbf{P} is the appropriate choice. The relation between \mathbf{D} and \mathbf{E} as defined by the material equation is shown to be valid only in the state of thermodynamics equilibrium and is violated by fluctuations of \mathbf{P} .

PACS numbers: 77.22.-d

Bibliography — 15 references

Received 17 September, revised 5 June 1998