#4 Elektrostatska energija dielektrika

I Energija elektrostatskog polja

II Termodinamički potencijali

predavanja 20**

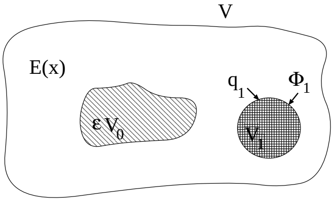
Motivacija I

zanima nas veza između (i) kulonskog doprinosa ukupnoj energiji uzorka, (ii) energije elektrostatskog polja bez uzorka i (iii) rada koji polje izvrši nad uzorkom

---

- promatramo jednostavni slučaj: jedna nabijena metalna elektroda unutar volumena V
  - ako znamo q_1^0 i Φ_1^0, kolika je energija elektrostatskog polja $\mathcal{W}_0$?
- dielektrik poznatih karakteristika unesemo u V
  - ako znamo q_1 i Φ_1, kolika je ukupna energija polja $\mathcal{W}$?

da li je rezultat jedinstven?
da li je $\mathcal{W}_0 > \mathcal{W}$
ili je $\mathcal{W}_0 < \mathcal{W}$?



Madelungova energija

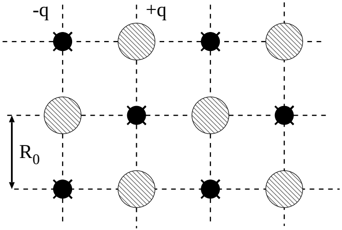
promatramo dielektrik u kojem su veze među atomima 100% *ionskog karaktera*

- privlačni doprinos ukupnoj energiji kristala određujemo iz izraza za energiju mikroskopskog elektrostatskog polja $[T = 0 \text{ K}]$

$$\mathcal{W}_0' = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x\, \eta(\mathbf{x})\varphi^0(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\sum_i q_i\varphi_i^0 \approx \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{|\mathbf{x}_i^0 - \mathbf{x}_j^0|}$$

- Madelungova energija

$$\mathcal{W}_\mathrm{M} = \mathcal{W}_0' = -N\frac{\alpha q^2}{R_0}$$



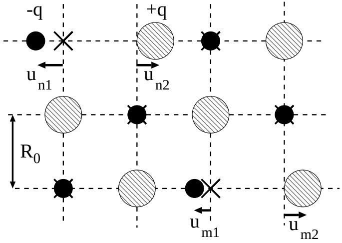
Madelungova energija

. . . na konačnoj temperaturi i/ili u konstantnom električnom polju

- relativna energija mikroskopskog elektrostatskog polja

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}' - \mathcal{W}_\mathrm{M} = \frac{1}{2}\sum_i q_i(\varphi_i - \varphi_i^0) \approx \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(\frac{q_i q_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} - \frac{q_i q_j}{|\mathbf{x}_i^0 - \mathbf{x}_j^0|}\right)$$

- za $\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} \neq 0$ ravnotežni položaji ioni su $\mathbf{x}_i \equiv \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_{nj}$
- inducirani dipolni moment je $\mathbf{p}_n = \mathbf{p} = \sum_j q_j \mathbf{u}_{nj} \propto \mathbf{E}$
- koja je fizikalna interpretacija razvoja funkcije $\mathcal{W}$ po p?



Infinitezimalna promjena energije elektrostatskog polja

sustav metalnih elektroda i različitih dielektrika

- rezultat kao i u elektrostatici u vakuumu

$$\mathcal{W} = (1/2) \int \mathrm{d}^3x\, \rho(\mathbf{x})\Phi(\mathbf{x}) = (1/2) \sum_i q_i \Phi_i = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \Phi_i \Phi_j$$

- infinitezimalni rad

$$\delta\mathcal{W} = (1/2) \int \mathrm{d}^3x\, \Phi(\mathbf{x}) \delta\rho(\mathbf{x}) = ?$$

- primjer: jedna elektroda $\rightarrow \delta\mathcal{W} = \Phi_1 \delta q_1$

$$\Phi_1 \delta q_1 = -(1/4\pi) \oint \Phi \delta\mathbf{D} \cdot \mathrm{d}\mathbf{n}_{01} = -(1/4\pi) \int_{V_0} \mathrm{d}^3x\, \nabla \cdot \big(\Phi \delta\mathbf{D}\big)$$

- rezultat $[\nabla \cdot \delta\mathbf{D} = 0$ izvan vodiča$]$

$$\delta\mathcal{W} = (1/4\pi) \int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \delta\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

Ukupna energija elektrostatskog polja

situacija u linearnim dielektricima

- infinitezimalna promjena rada

$$\delta\mathcal{W} = (1/4\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

- linearni dielektrici

$$\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}(\mathbf{x}) = (1/2)\delta\big(\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{D}(\mathbf{x})\big)$$

- ukupna energija elektrostatskog polja promatranog problema

$$\mathcal{W} = \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3x \int_0^{\mathbf{D}} \mathbf{E}'(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}'(\mathbf{x}) = \frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

- i pomoćnog problema

$$\mathcal{W}_0 = (1/8\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}_0(\mathbf{x})\cdot\mathbf{D}_0(\mathbf{x})$$

Dielektrik u vanjskom električnom polju

kolika je ukupna promjena od $\mathcal{W}$ uzrokovana unošenjem dielektrika opisanog sa $\varepsilon^{(1)}$ u promatrani volumen, na način da je $\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x})$

- polazne relacije

$$\mathcal{W}_0 = (1/8\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{D}_0, \quad \mathcal{W}_1 = (1/8\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$$

- specifične veze među pojmovima

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x}), \quad \mathbf{D}(\mathbf{x}) = \varepsilon(\mathbf{x})\mathbf{E}(\mathbf{x})$$

- rješenje

$$\Delta\mathcal{W} = \frac{1}{8\pi}\int_{V_2} \mathrm{d}^3x\, \varepsilon_0\big(\mathbf{E} - \mathbf{E}\big) \cdot \mathbf{E}_0 + \frac{1}{8\pi}\int_{V_1} \mathrm{d}^3x\, \big(\varepsilon_0 - \varepsilon^{(1)}\big)\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_0$$

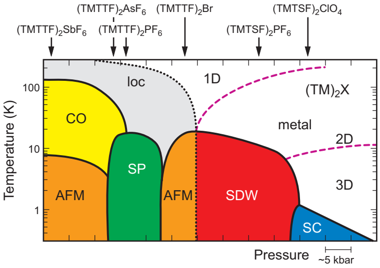
- odnosno (primijetite polje $\mathbf{E}_0(\mathbf{x})$ i predznak -)

$$\Delta\mathcal{W} = -(1/2)\int_{V_1} \mathrm{d}^3x\, \mathbf{P}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{x})$$

Motivacija II

koje su najvažnije termodinamičke varijable (i njima pridružene konjugirane varijable) u fizici čvrstog stanja?

- primjer: fazni dijagram Bechgaardovih soli [Dressel, 2007]
- temperatura, pritisak, kemijski pritisak, ...
- broj nositelja naboja (dopiranje)
- električno polje, magnetsko polje, ...



Termodinamičke relacije

u elektrodinamici kontinuuma koristimo relacije koje predstavljaju standardne termodinamičke relacije proširene parovima varijabli $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$ *(te* $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{x}, t)$*)*

- ako mehanički rad ostavimo po strani, za gustoće unutarnje i slobodne energije dobivamo relacije

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{D}(\mathbf{x})$$
$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

- ako je broj čestica fiksan, slijedi

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{D}(\mathbf{x})$$
$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

- također definiramo pomoćne potencijale

$$\widetilde{U} = U - (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}), \quad \widetilde{F} = F - (1/4\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x})$$

- oni zadovoljavaju relacije

$$\mathrm{d}\widetilde{U} = T\mathrm{d}S - (1/4\pi)\mathbf{D}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{E}(\mathbf{x}), \quad \mathrm{d}\widetilde{F} = -S\mathrm{d}T - (1/4\pi)\mathbf{D}(\mathbf{x}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{E}(\mathbf{x})$$

Termodinamičke relacije

veza između polja i termodinamičkih potencijala

- dielektrični pomak

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}) = -4\pi\left(\frac{\partial \widetilde{U}}{\partial \mathbf{E}}\right)_S, \quad \mathbf{D}(\mathbf{x}) = -4\pi\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial \mathbf{E}}\right)_T$$

- električno polje

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = 4\pi\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{D}}\right)_S, \quad \mathbf{E}(\mathbf{x}) = 4\pi\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{D}}\right)_T$$

- ukupni temodinamički potencijali

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{U} &= T\delta\mathcal{S} + (1/4\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}(\mathbf{x}) \\
\delta\mathcal{F} &= -\mathcal{S}\delta T + (1/4\pi)\int \mathrm{d}^3x\, \mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}(\mathbf{x})
\end{aligned}$$

Gibbsov potencijal u dielektricima

promatramo homogeni dielektrik s jednom vrstom dipolnih pobuđenja (npr. s jednom TO fononskom granom)

- kako izgleda TDM potencijal $\widetilde{F}$ kao funkcija od $T, \mathbf{E}$ i $\mathbf{P}$?
- pretpostavka

$$\widetilde{F}(T,\mathbf{P},\mathbf{E}) - F_0(T) = (1/2\chi)\mathbf{P}^2(\mathbf{x}) - \mathbf{P}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{E}(\mathbf{x}) - (1/8\pi)\mathbf{E}^2(\mathbf{x})$$

- provjere **I** i **II**

$$\partial\widetilde{F}/\partial\mathbf{P} = 0 \rightarrow \mathbf{P}(\mathbf{x}) = \chi\mathbf{E}(\mathbf{x})$$
$$-4\pi\left(\partial\widetilde{F}/\partial\mathbf{E}\right)_T = \mathbf{D}(\mathbf{x}) \rightarrow \mathbf{D}(\mathbf{x}) = \mathbf{E}(\mathbf{x}) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{x})$$

- rezultat

$$\widetilde{F}(T,\mathbf{P},\mathbf{E}) = F_0(T) - (1/8\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{D}(\mathbf{x})$$
$$F(T,\mathbf{P},\mathbf{E}) = F_0(T) + (1/8\pi)\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{D}(\mathbf{x})$$

Gibbsov potencijal u feroelektricima

što se događa ako koeficijent $(1/2\chi)$ *promijeni predznak na nekoj temperaturi?*

- generalna forma TDM potencijala $\widetilde{F}$ (npr. kod feroelektrika)

$$\widetilde{F}(T, \mathbf{P}, \mathbf{E}) = F(T, \mathbf{P}, 0) - \mathbf{P}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}) - (1/8\pi)\mathbf{E}^2(\mathbf{x})$$

- razvoj parne funkcije $F(T, \mathbf{P}, 0)$ po $\mathbf{P}$ do člana četvrtog ili šestog reda
- riječ je o faznim prijelazima druge ili prve vrste

  $\Rightarrow$ poglavlje VII

Gibbsov potencijal u vodičima

što se događa ako imamo više od jedne vrste dipolnih pobuđenja (npr. jednu TO fononsku granu i unutaratomske jednoelektronske dipolne prijelaze?
$\Rightarrow$ *poglavlje IX*

što se događa u vodičima kada imamo vodljive elektrone (i jednu vrstu dipolnih pobuđenja)?
$\Rightarrow$ poglavlje VI

---

na koji način ulaze mikroskopska teorija odzivnih funkcija u makroskopski formalizam termodinamičkih potencijala?
$\Rightarrow$ **zadatak 4.4**
