第 51 卷 第 2 期 2002 年 2 月
1000-3290/2002/51(02)/0279-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.51, No.2, February, 2002

铁性体中畴结构产生的热力学描述

艾树涛 钟维烈 王春雷 王矜奉 张沛霖

(山东大学物理与微电子学院,济南 250100)

(2001 年 6 月 5 日收到)

在批判平衡态热力学局限性的基础上,采用不可逆过程热力学对铁性体中畴结构的产生做了动态描述.注意到了铁电与铁磁两种情况下的相似与区别.在铁弹情况下,出于客观的必要性,类比地引入了铁弹相变'分子场'的概念.明确了体系的有限性、过程的不可逆性与畴结构的产生的内在关联.

关键词:铁性体,畴结构,不可逆性,对称性

PACC:4460,0570F,6550

1 引 言

人们对于铁性体的畴结构这样一类现象大概不会感到陌生.磁畴、电畴、弹性畴都分别普遍地存在于铁性体的几种基本类型——铁磁体、铁电体、铁弹体中.铁性体畴结构的研究历史也可谓源远流长.已有的研究主要有以下两个方面:一是基于最小自由能原理与居里原理之上的畴构型确定,包括畴尺寸、畴壁尺寸及相邻畴的取向关系等研究;另一是基于实验观测与运动模式推想相结合的动力学研究,外加力场的倒向而引起的畴结构的种种运动变化似是此类研究的中心问题.以上所有的这些研究的相关文献已有许多.

铁性体的畴结构总是伴随着铁性相变而产生或消失(还有一种情况是改组,这对应着铁性—铁性相变情形),已有的研究恰恰是在这一点上暴露了其固有的缺陷.首先,畴结构的动力学研究是以畴结构的存在为前提,因此它对于揭示畴结构产生是无能为力的;而基于最小自由能原理与居里原理之上的畴构型确定,在本质上仍是限于平衡态热力学(即可逆过程热力学)的框架内.热力学体系的平衡态意味着无外力场存在时体系内处处均匀一致,但畴结构的存在无疑破坏了这种均一性,故局限于平衡态热力学框架内的研究对揭示畴结构产生仍是无能为力的.更甚者,就连在证实畴结构存在、确定具体畴构型时,平衡态热力学也面临着修正自身理论基础的窘境:不得不考虑来自体系表面的影响(具体地讲来就是退极化场、退磁场等因素).众所周知,平衡态热力学是在热力学极限

$$N\to\infty, V\to\infty, \frac{N}{V}=\text{const} \tag{1}$$

下才严格成立的.这也就意味着体系无限大、无表面.再者,任何实际的过程都意味着体系的状态处于一种非均衡的连续变动中,而所谓的可逆过程中的任何一个状态(即平衡态)事实上都是静止的态,这样的过程当然是没有任何方向可言的,因此它也就是过于理想化的近似.

属于实际过程的任何一个态都不会是静止的态,表现为体系中存在的各种热力学力和流都有一定的大小和方向.在可逆过程近似中,通常是假定过程进行的无限缓慢,以致各种力和流都不在我们的考虑范围内.这样一来,沿正逆方向经过的态都是对应相同的,可是在实际当中并不如此,最突出的表现是各对应的态间,相应的热力学力和流的方向会不同(最简单的例子是热量的流入和流出).不可逆过程热力学意味着比可逆过程热力学更基本、更普遍、也更接近实际.

相变的发生意味着体系状态的突变,以致于在可逆过程近似中所忽略的各热力学力和流都变得不再可有可无.畴结构,作为材料的二级结构[1],以及其他的一些多级结构,其产生问题有望在不可逆过程热力学的基础上得到明确.在文献[2]中,我们已从一级铁电相变热滞的角度揭露了平衡态热力学理论的局限性,并指出体系表面的有限性与热滞是有关的,最后附带阐明了铁电体畴结构的产生.我们在这样做时,假定了体系处于偏离平衡态不远的热力学稳定态(简称'定态')过程,以取代不甚合理的平

衡态过程,而稳定态的局域熵产生率是满足最小熵产生原理的[3].在下面针对各种情形对畴结构产生的描述中,体系表面的存在将是一个先决因素,因为无限大体系的任何一个有限部分在物理上是没有区别的.

2 铁电体与铁磁体的畴结构产生

电与磁有着许多平行的相似(当然,也有细微的、但在原则意义上却是重大的区别).在此,反映到电磁介质方面,铁电体与铁磁体的畴结构产生,其热力学描述亦具有这种特点.为了方便和明确起见,将铁电相变过程中局域熵产生率的推导要点再现如下,有关细节可参考文献[2].

假定发生铁电相变的体系处于机械自由状态,并且各局域热力学量满足热力学第一定律,即有

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u - \boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{D} - \mu\mathrm{d}n, \tag{2}$$

其中,T,$\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{D}$ 分别为体系某一小体积内的温度、电场强度和电位移,s,u,μ,n 分别为此小体积内的熵密度、内能密度、化学势和摩尔数密度.(2)式两边对时间 t 求偏导,并考虑到一系列守恒定律:能量守恒、电荷守恒及物质守恒,

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_u = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \frac{\partial(\varepsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P})}{\partial t} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} = \boldsymbol{J}_P, \tag{4}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_u = 0, \tag{5}$$

可得到

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_u - \frac{\boldsymbol{E}}{T}\cdot\boldsymbol{J}_P + \frac{\mu}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_n, \tag{6}$$

其中,$\boldsymbol{J}_u$,$\boldsymbol{J}_P$,$\boldsymbol{J}_n$ 分别为能流密度矢量、极化电流密度矢量(形式上)和物质流密度矢量.而 $\boldsymbol{J}_u$ 包括:由热传导引起的热流 $\boldsymbol{J}_q$,由电荷输运引起的能流 $\phi\boldsymbol{J}_P$,由物质输运引起的能流 $\mu\boldsymbol{J}_n$,即

$$\boldsymbol{J}_u = \boldsymbol{J}_q + \phi\boldsymbol{J}_P + \mu\boldsymbol{J}_n, \tag{7}$$

其中,ϕ 为电热,且满足

$$\boldsymbol{E} = -\nabla\phi. \tag{8}$$

将(7)式代入(6)式,经过较大工作量的推导,最终得到

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla\cdot\left(\frac{\boldsymbol{J}_q + \phi\boldsymbol{J}_P}{T}\right) + \boldsymbol{J}_q\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \boldsymbol{J}_P\cdot\nabla\left(\frac{\phi}{T}\right) - \frac{\boldsymbol{J}_n}{T}\cdot\nabla\mu, \tag{9}$$

这实际上就是局域熵平衡方程

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_s = \sigma_s, \tag{10}$$

其中,相应的熵流密度矢量 $\boldsymbol{J}_s$ 和局域熵产生率 σ_s 分别为

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{\boldsymbol{J}_q + \phi\boldsymbol{J}_P}{T}, \tag{11}$$

$$\sigma_s = \boldsymbol{J}_q\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \boldsymbol{J}_P\cdot\nabla\left(\frac{\phi}{T}\right) - \frac{\boldsymbol{J}_n}{T}\cdot\nabla\mu. \tag{12}$$

由于铁电相变过程中没有宏观的物质流,

$$\boldsymbol{J}_n \equiv 0 \tag{13}$$

及为了更集中地考察相变中的热—电耦合作用,通常不考虑外场,即令

$$\boldsymbol{E} = -\nabla\phi = 0. \tag{14}$$

这时的局域熵产生率为

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2}\boldsymbol{J}_q\cdot\nabla T - \frac{\phi}{T^2}\boldsymbol{J}_P\cdot\nabla T. \tag{15}$$

正如我们在文献[2]中所作的分析,由于熵产生应恒不小于零且在稳定态时取最小值,如果体系中有几个可能的自发极化方向,当体系由高温相(大多数情形下为顺电相)向低温相(铁电相)转变时,$\boldsymbol{P}$ 必须取一个合适的方向(因为 $\boldsymbol{J}_P = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t}$).有限体系总是存在一个闭合表面,以致于体系中各处 ∇T 的方向是变化的,因此各处 $\boldsymbol{P}$ 的方向亦不会是同一个方向——铁电体的畴结构就产生了.

通过类比,我们也可以很容易地描述铁磁体的畴结构产生.首先,唯象地假定磁荷的存在并引入磁标势,就可以作下列代换,

$$\boldsymbol{E}\rightarrow\boldsymbol{H},\boldsymbol{D}\rightarrow\boldsymbol{B},\boldsymbol{P}\rightarrow\mu_0\boldsymbol{M},\boldsymbol{J}_P\rightarrow\boldsymbol{J}_M,\phi\rightarrow\phi_M, \tag{16}$$

其中 $\boldsymbol{H}$,$\boldsymbol{B}$,$\boldsymbol{M}$,$\boldsymbol{J}_M$,ϕ_M,μ_0 分别为磁场强度、磁感应强度、磁化强度、磁荷流密度、磁标势和真空磁导率.然后,经过同样的推导和几乎同样的分析,我们便可以得到无外场时的局域熵产生率

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2}\boldsymbol{J}_q\cdot\nabla T - \frac{\phi_M}{T^2}\boldsymbol{J}_M\cdot\nabla T \tag{17}$$

和关于铁磁体畴结构产生的结论.

但是我们倒宁愿指出电与磁之间的一些细微差别(注意到,我们在前面强调了"几乎同样的分析").铁磁体与铁电体不同,其序参量(自发磁化 $\boldsymbol{M}$)的方向可以在空间连续变化,并不是只有有限的几个空间方向.由体系中 ∇T 方向的空间连续性,似乎 $\boldsymbol{M}$

应该弥散于体系中,不产生畴结构.当然事实并非如此,这是由于尽管铁磁体系中自发磁化空间方向数目不是有限,却存在易磁化方向与难磁化方向——也就是所谓的磁晶各向异性——在一定程度上与铁电体类似了.而不同晶系的磁晶各向异性能的表示是不同的[4],这也是很难用热力学进行统一处理的原因.由此可以看到,由于宏观唯象理论一般不触及物质的微观结构,对许多问题的处理,会暴露出固有的局限性.重新审视一下我们所采用的理论模型,可以发现这实际上就是各向同性连续介质模型,它对于物质中的各种微观的和亚微观的结构是无能为力的,类似观点在文献[2]中亦曾有体现.

另外,正是由于自发磁化方向的连续可变性,使得磁畴壁中自发磁化的连续变化方式与电畴壁中自发极化的连续变化方式,有着根本的不同:前者通过连续转向[4],而后者只能通过数值的连续递减[5],各自实现相邻畴间的过渡.以上的讨论不但可以提供关于对称性的亚微观理解,还暗示着自发磁化与自发极化具有全然不同的微观机制.

3 铁弹体的畴结构产生

与电-磁之间较为平庸的类比不同,对铁弹体畴结构产生的描述,要复杂得多.原因之一在于,应力与应变都是二阶张量,以致于相应的数学处理变得困难一些.更重要的是,铁弹相变发生时,体系的形状与体积都会变化(虽然在铁电与铁磁——尤其是前者——这两种情形亦有此变化,但不是问题的主要方面),需要有新的思想与方法.

实际的铁弹相变是非常复杂的.尽管铁弹相变的发生可以不需要任何外加机械力,但体系中往往会产生应力.在所有的铁性相变中,这并不是独特的情况.例如,在铁电相变中也往往会有这种问题.在描述铁电体畴结构产生时,为了突出问题的主要方面,我们忽略了应力因素.并且,在某种程度上,这样的处理似是合理的,因为应力并不是与电位移这种广义位移相共轭的广义力,后者作为表征铁电相的序参量.而在这里,应力是与应变这种广义位移相共轭的广义力,恰好是后者作为表征铁弹相的序参量.忽略应力,可能会令人有些踌躇.

应力,作为相关分析中的'麻烦'因素,在一种情况下是可以忽略的:如果体系是完好晶体.若处于铁弹相的晶体未出现畴结构,则应变应该是处处相同的,晶体中也就不会产生应力.只有当晶体中有出现畴结构的趋势时,应力才会在过渡区域(畴壁附近)出现,因为这里的应变是不均匀的.实际上,应力仅是扮演了阻止畴结构出现的角色.另外,我们的主要目的是表明出现畴结构的趋势,而不是确定具体的畴构型(后者正是产生畴结构的因素与应力这二者作用平衡的结果).总之,应力只是一个诱发因素,不在我们考虑之列.

那么,我们便可以开始描述铁弹体畴结构的产生.首先,假定体系处于热力学局域平衡状态并且机械自由,对于体系中一个小体积有热力学基本方程

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u - \mu\mathrm{d}n + \mathrm{d}k, \tag{18}$$

其中,$s = s\{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$,$u = \{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$,$\mu = \mu\{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$,$n = n\{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$,$k = k\{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$分别代表此小体积内的熵密度、内能密度、化学势、摩尔数密度和内能密度,而 $\boldsymbol{r}_0$ 为某参考时刻的位矢.(18)式两边对时间 t 求偏导,有

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \mu\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial k}{\partial t}, \tag{19}$$

根据求导的链式法则

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial'}{\partial t} + \frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial t}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} = \frac{\partial'}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}, \tag{20}$$

(19)式可写为

$$T\left(\frac{\partial' s}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla} s\right) = \left(\frac{\partial' u}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla} u\right) - \mu\left(\frac{\partial' n}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla} n\right) + \left(\frac{\partial' k}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla} k\right). \tag{21}$$

首先,考察动能的变化率$\frac{\partial k}{\partial t}$,考虑到 $k = \frac{1}{2}\rho v^2$,则有

$$\begin{aligned}\frac{\partial k}{\partial t} &= \frac{\partial' k}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}k \\ &= \frac{\partial'\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right) \\ &= \frac{\partial'\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{2}\rho v^2\boldsymbol{v}\right) - \frac{1}{2}\rho v^2\,\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{v},\end{aligned} \tag{22}$$

其中 $\rho = \rho\{t, \boldsymbol{r}(t, \boldsymbol{r}_0)\}$代表质量密度.另一方面,

$$\begin{aligned}\frac{\partial k}{\partial t} &= \frac{\partial\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{\partial t} \\ &= \frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t} + \frac{1}{2}v^2\frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &= \frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t} + \frac{1}{2}v^2\left(\frac{\partial'\rho}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}\rho\right),\end{aligned} \tag{23}$$

由质量守恒方程

$$\frac{\partial'\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0, \tag{24}$$

(23)式可以写为

$$\frac{\partial k}{\partial t}=\frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t}-\frac{1}{2}\rho v^2\nabla\cdot\boldsymbol{v}. \tag{25}$$

由(22)和(25)式,可得到

$$\frac{\partial'\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\frac{1}{2}\rho v^2\boldsymbol{v}\right)=\frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t}, \tag{26}$$

而

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t}&=\frac{1}{2}\rho\frac{\partial(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})}{\partial t}\\&=\frac{1}{2}\rho\frac{\partial'(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})}{\partial t}+\frac{1}{2}\rho(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})\\&=\frac{1}{2}\rho\left[\left(\frac{\partial'\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)\cdot\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}\cdot\left(\frac{\partial'\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)\right]\\&\quad+\frac{1}{2}\rho\{[(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}]\cdot\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}\cdot[(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}]\}\\&=\rho\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial'\boldsymbol{v}}{\partial t}+\rho\boldsymbol{v}\cdot[(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}]\\&=\rho\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial'\boldsymbol{v}}{\partial t}+\rho\boldsymbol{v}\cdot[\nabla\cdot(\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})-(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}].\end{aligned} \tag{27}$$

而

$$\begin{aligned}&\rho\boldsymbol{v}\cdot[\nabla\cdot(\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})-(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}]\\&=\rho\boldsymbol{v}\cdot[\nabla\cdot(\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})]-\rho\boldsymbol{v}\cdot[(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}]\\&=\nabla\cdot[(\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot(\rho\boldsymbol{v})]-(\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):[\nabla(\rho\boldsymbol{v})]\\&\quad-\rho(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\\&=\nabla\cdot[(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}]-(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})[\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})]\\&\quad-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):(\nabla\boldsymbol{v})\\&=\nabla\cdot[(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}]+(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v})\left(\frac{\partial'\rho}{\partial t}\right)\\&\quad-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):(\nabla\boldsymbol{v}).\end{aligned} \tag{28}$$

在上述推导的最后一步中,利用了质量守恒方程(24).将(28)式代入(27)式,可得到

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\rho\frac{\partial v^2}{\partial t}&=\nabla\cdot[(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}]-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):(\nabla\boldsymbol{v})\\&\quad+\boldsymbol{v}\cdot\left(\rho\frac{\partial'\boldsymbol{v}}{\partial t}+\boldsymbol{v}\frac{\partial'\rho}{\partial t}\right)\\&=\nabla\cdot[(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}]-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):(\nabla\boldsymbol{v})\\&\quad+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial'(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}.\end{aligned} \tag{29}$$

由(26)和(29)式,可得到局域动能平衡方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial'\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left[\frac{1}{2}\rho v^2\boldsymbol{v}-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}\right]\\&\quad=-(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}):(\nabla\boldsymbol{v})+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial'(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}.\end{aligned} \tag{30}$$

令

$$-\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}=\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}, \tag{31}$$

$$\frac{\partial'(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}=\boldsymbol{F}, \tag{32}$$

则(30)式可写成

$$\frac{\partial' k}{\partial t}+\nabla\cdot(k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v})=\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}:(\nabla\boldsymbol{v})+\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}. \tag{33}$$

可从上式中发现动能的‘源’为

$$\sigma_k=\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}:(\nabla\boldsymbol{v})+\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v} \tag{34}$$

及动能的‘流’为

$$\boldsymbol{J}_k=k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}, \tag{35}$$

它包括动能的对流项($k\boldsymbol{v}$)和动能的传导项($\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}$).

定义总能量密度为

$$\varepsilon=u+k, \tag{36}$$

其中 $\varepsilon=\varepsilon\{t,\boldsymbol{r}(t,\boldsymbol{r}_0)\}$.则能量守恒方程可写为

$$\frac{\partial'\varepsilon}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}_\varepsilon=0, \tag{37}$$

其中 $\boldsymbol{J}_\varepsilon$ 为能流密度矢量.它包括这样几部分:动能流 $k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{P}\cdot\boldsymbol{v}$,由粒子对流和扩散而引起的能流 $\mu\boldsymbol{J}_n$,由热量的对流和传导而引起的能流(即热流)$\boldsymbol{J}_q$.而且 $\boldsymbol{J}_n$ 和 $\boldsymbol{J}_q$ 分别满足

$$\frac{\partial' n}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}_n=0, \tag{38}$$

$$\frac{\partial' q}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}_q=0, \tag{39}$$

其中 $q=q\{t,\boldsymbol{r}(t,\boldsymbol{r}_0)\}$ 为小体积内的热量密度(这是一个赝热力学函数,k 也是).$\boldsymbol{J}_\varepsilon$ 可写作

$$\boldsymbol{J}_\varepsilon=k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}+\mu\boldsymbol{J}_n+\boldsymbol{J}_q, \tag{40}$$

则(37)式可重新写为

$$\frac{\partial'\varepsilon}{\partial t}+\nabla\cdot(k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}+\mu\boldsymbol{J}_n+\boldsymbol{J}_q)=0. \tag{41}$$

现在,我们可以开始推导局域熵产生率.由(19)式,有

$$\begin{aligned}T\frac{\partial s}{\partial t}&=\frac{\partial u}{\partial t}-\mu\frac{\partial n}{\partial t}+\frac{\partial k}{\partial t}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}-\mu\frac{\partial n}{\partial t}\\&=\frac{\partial'\varepsilon}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\nabla\varepsilon-\mu\frac{\partial' n}{\partial t}-\mu\boldsymbol{v}\cdot\nabla n\\&=-\nabla\cdot(k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}+\mu\boldsymbol{J}_n+\boldsymbol{J}_q)\\&\quad+\boldsymbol{v}\cdot\nabla(u+k)+\mu\nabla\cdot\boldsymbol{J}_n-\mu\boldsymbol{v}\cdot\nabla n\\&=-\nabla\cdot(k\boldsymbol{v}+\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v})-(\nabla\mu)\cdot\boldsymbol{J}_n-\nabla\cdot\boldsymbol{J}_q\\&\quad+\boldsymbol{v}\cdot\nabla(\mu n+q)-\mu\boldsymbol{v}\cdot\nabla n,\end{aligned} \tag{42}$$

在最后一步中,利用了关系

$$\mu n + q = u + k = \varepsilon , \tag{43}$$

由(24),(38)式和关系

$$\rho \propto n \tag{44}$$

可知道

$$\boldsymbol{J}_n = n\boldsymbol{v} , \tag{45}$$

而且(38)式可重新写作

$$\frac{\partial' n}{\partial t} + \nabla\cdot(n\boldsymbol{v}) = 0. \tag{46}$$

这实际上就是粒子数守恒方程.故(42)式可继续推导如下:

$$\begin{aligned} T\frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla\cdot(k\boldsymbol{v} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}) - n\boldsymbol{v}\cdot\nabla\mu - \nabla\cdot\boldsymbol{J}_q \\ &\quad + \mu\boldsymbol{v}\cdot\nabla n + n\ \boldsymbol{v}\cdot\nabla\mu + \boldsymbol{v}\cdot\nabla q - \mu\boldsymbol{v}\cdot\nabla n \\ &= \frac{\partial q}{\partial t} - \nabla\cdot(k\boldsymbol{v} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}). \end{aligned} \tag{47}$$

在最后一步中,利用了(39)和(20)式.由于 $\boldsymbol{J}_q$ 可被分成两部分 热量的传导项 $\boldsymbol{J}_{q1}$ 和热量的对流项 $\boldsymbol{J}_{q2}$,

$$\boldsymbol{J}_{q2} = q\boldsymbol{v} . \tag{48}$$

(47)式可重新写作

$$\begin{aligned} T\frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q1} - \nabla\cdot(q\boldsymbol{v}) \\ &\quad + \boldsymbol{v}\cdot\nabla q - \nabla\cdot(k\boldsymbol{v} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}) \\ &= -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q1} - q\nabla\cdot\boldsymbol{v} \\ &\quad - \nabla\cdot(k\boldsymbol{v} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}). \end{aligned} \tag{49}$$

由于

$$k\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}\rho v^2\ \boldsymbol{v} , \tag{50}$$

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v} = -\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v} = -\rho\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}) = -\rho v^2\ \boldsymbol{v} , \tag{51}$$

(49)式可被重新写作

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q1} - q\nabla\cdot\boldsymbol{v} - \nabla\cdot(\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}\cdot\boldsymbol{v}), \tag{52}$$

其中　$\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}' = \frac{1}{2}\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}$.那么,

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{1}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{q1} - \frac{q}{T}\nabla\cdot\boldsymbol{v} - \frac{1}{T}\nabla\cdot(\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v}) \\ &= -\nabla\cdot\left(\frac{\boldsymbol{J}_{q1}}{T}\right) + \boldsymbol{J}_{q1}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \nabla\cdot(s\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{v}\cdot\nabla s \\ &\quad - \nabla\cdot\left(\frac{\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v}}{T}\right) + (\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v})\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right), \end{aligned} \tag{53}$$

其中利用了关系

$$\frac{q}{T} = s , \tag{54}$$

故,我们得到局域熵平衡方程

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{J}_s = \sigma_s , \tag{55}$$

其中

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{\boldsymbol{J}_{q1} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v}}{T} + s\boldsymbol{v} \tag{56}$$

是熵流密度矢量,及

$$\sigma_s = \boldsymbol{J}_{q1}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \boldsymbol{v}\cdot\nabla s + (\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v})\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \tag{57}$$

是局域熵产生率.

铁弹相变过程可被视作热力学稳定态过程,因此任一态的局域熵产生率 σ_s 应取得最小值.(57)式右边第一项是热传导引起的局域熵产生率,不需要作太多注意.第二项和第三项可重新写作

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla s + (\overleftrightarrow{\boldsymbol{P}}'\cdot\boldsymbol{v})\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) = \boldsymbol{v}\cdot\nabla s + \frac{\rho v^2}{2T^2}\boldsymbol{v}\cdot\nabla T. \tag{58}$$

另外,应变 $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 与位矢 $\boldsymbol{r}$ 有关系

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\{\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0) + [\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)]^C\}, \tag{59}$$

其中　$[\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)]^C$ 是 $\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$ 的共轭张量,即 $[\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)]_{ij} = [\nabla(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)]^C_{ji}$.那么,应变的变化率 $(\dot{\overleftrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}}})$ 与速度 $\boldsymbol{v}$ 有关系

$$\dot{\overleftrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \frac{1}{2}[\nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^C], \tag{60}$$

其中 $(\nabla\boldsymbol{v})^C$ 是 $\nabla\boldsymbol{v}$ 的共轭张量.由(58),(59),(60)式可见,当体系由原型相向铁弹相转变时,由于体系中 ∇s 及 ∇T 的方向是连续变化的(两种变化大致是差不多的),若体系中有若干可能的自发应变“取向”,则各处的自发应变必须有一个合适的“取向”,以满足最小熵产生原理的要求,自然地,不会是同一“取向”.这样,便产生了铁弹体的畴结构.

4　讨论与结论

首先就铁弹相变作一些相关阐述.正像前面提到的,只有当体系是个完好晶体时,对于畴结构产生才可以忽略应力的影响.若体系是多晶(也就是具有三级结构[1]),应力很可能在畴结构产生前就存在,这就意味着应力是重要的、不能被忽略.与此相类似,多晶铁电体尤其是铁电陶瓷中畴结构的产生,其主要目的是降低应力[6](在这种情况下,应力当然与畴结构的产生有关).多晶铁弹体(及其他铁性体)中畴结构的产生肯定是更加复杂的.

既然在描述开始,我们就忽略了应力的影响,为什么在(57)式的右边还会出现与应力 $\vec{P}'$ 有关的项 $(\vec{P}'\cdot v)\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$(在(33)式亦有类似反映)呢?我们受铁磁学与铁电学中"分子场"假设的启发[7,8],将 $\vec{P}'$ 定性为自发应变的自驱动因素,是一种热-机械耦合作用.这样,上面的佯谬便得到了澄清.至于如何阐明它的本质,当是微观理论的任务.

还有,必须注意到,铁弹性与铁电性、铁磁性有一种固有的区别[9] 如果在一个特定的温度(居里温度)设定一个参考态(自发应变的所有分量都等于零),那么在此温度以上,应变的所有分量不可能都继续保持为零,原因是热膨胀的各向异性;而对于自发极化或自发磁化就不存在这个问题.故,热膨胀对自发应变的影响总是存在的(但在我们的问题中,将其忽略掉).认真地说来,最一般的情况下,$\vec{P}'$ 应该包括两部分:自发应变的自驱动与热膨胀的自驱动(我们将之称为"自驱动",是因为这两种类型的应变都不是外加机械力引起的).

在统一地论及铁性体畴结构的产生之前,我们重申铁性相变的定义[9]"伴随着点群对称性变化的相变".在居里原理的基础上,Janovec 作了下列表述[10] 相变过程中,如果空间群对称性由 G_0 降低到 G(G 决定相变序参量的对称性,反过来亦如此),则由从 G_0 到 G 中失去的对称操作决定低对称相中的畴结构.此表述中的"空间群"若换成"点群",则对于铁性相变就足够了.上面的表述也就是说,畴结构是相变中失去的对称操作的一种反映.本文在铁性体畴结构产生这个问题上,考虑了体系的有限性(存在表面)和过程的不可逆性(时间的非对称性).体系的有限性使得像 ∇s,∇T 等热力学力具有了(几乎)无穷的空间对称性,导致了畴结构的产生.一句话,由体系的有限性而导致的热力学力的(几乎)无穷的空间对称性,通过时间的非对称性,使得体系在相变过程中失去的某些空间对称性在铁性相中得到重新反映.这可以看作是时空对称性,作为物理学的一个基本方面,在多体体系中的一种体现.

[1] Li J D, Chen M, Fang C D *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 721 (in Chinese) [李景德、陈敏、方传代 等 1999 物理学报 **48** 721]

[2] Ai S T, Wang C L, Zhong W L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 910 (in Chinese) [艾树涛、王春雷、钟维烈 等 2001 物理学报 **50** 910]

[3] Prigogine I 1954 *Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci.* **31** 600

[4] Zhong W D 1992 *Ferromagnetism* (Second Volume) (Science Press, Beijing) p9,92,111 (in Chinese) [钟文定 1992 铁磁学(中)(北京 科学出版社) 第9,92,111页]

[5] Jona F, Shirane G 1962 *Ferroelectric Crystals* (Pergamons Press, Oxford) p46

[6] Arlt G 1990 *J. Mater. Sci.* **25** 2665

[7] Dai D S, Qian K M 1992 *Ferromagnetism* (First Volume) (Science Press, Beijing) p 121 (in Chinese) [戴道生、钱昆明 1992 铁磁学(上)(北京 科学出版社) 第121页]

[8] Zhong W L, 1996 *Physics of Ferroelectrics* (Science Press, Beijing) p 186 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学 (北京 科学出版社) 第186页]

[9] Wadhawan V K 1982 *Phase Transitions* **3** 3

[10] Janovec V 1976 *Ferroelectrics* **12** 43

A thermodynamic description of the occurrence of domain structures in ferroics

Ai Shu-Tao　Zhong Wei-Lie　Wang Chun-Lei　Wang Jin-Feng　Zhang Pei-Lin

(*School of Physics and Micro-electronics*, *Shandong University*, *Jinan* 250100, *China*)

(Received 5 June 2001)

Abstract

By using irreversible thermodynamics, the occurrence of domain structures in ferroics has been described dynamically on the basis of criticizing the limit of equilibrium thermodynamics. The similarities and differences between ferroelectric domain and ferromagnetic domain received much attention. The concept of "molecular field" in the field of ferroelastic phase transition was introduced by analogy for objective necessity. The inherent correlations between the occurrence of domain structures on one hand and, the finiteness of systems and the irreversibility of processes on the other hand were made clear.

Keywords: ferroics, domain structure, irreversibility, symmetry

PACC: 4460, 0570F, 6550