关于极化能的一些讨论

理科试验班1班 曾杨闻晓 PB11000619

Ⅰ.引言

总电磁场能量密度

$$w = \frac{1}{2}\mathbf{D}\cdot\mathbf{E} + \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot\mathbf{H}$$

真空电磁场能量密度

$$w_0 = \frac{1}{2}\epsilon_0\mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0}\mathbf{B}^2$$

介质中的能量密度

$$w' = w - w_0 = \frac{1}{2}(\mathbf{D}-\epsilon_0\mathbf{E})\cdot\mathbf{E} + \frac{1}{2}(\mathbf{H}-\frac{\mathbf{B}}{\mu_0})\cdot\mathbf{B} = \frac{1}{2}\mathbf{P}\cdot\mathbf{E} - \frac{1}{2}\mathbf{M}\cdot\mathbf{B}$$

Ⅱ.极化能的导出

Maxwell方程组

$$\nabla\cdot\mathbf{D} = \rho_f \qquad \nabla\times\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{B} = 0 \qquad \nabla\times\mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}$$

洛仑兹力密度公式

$$\mathbf{f} = \rho(\mathbf{E} + \mathbf{v}\times\mathbf{B})$$

能量守恒定律

$$-\frac{\partial w}{\partial t} - \nabla\cdot\mathbf{S} = \mathbf{f}_f\cdot\mathbf{v} = \mathbf{J}_f\cdot\mathbf{E} = -(\mathbf{E}\cdot\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H}\cdot\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}) - \nabla\cdot(\mathbf{E}\times\mathbf{H})$$

Ⅱ.极化能的导出

Maxwell方程组

$$\nabla\cdot\mathbf{E} = \frac{\rho_f + \rho_p}{\epsilon_0} \qquad \nabla\times\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$$

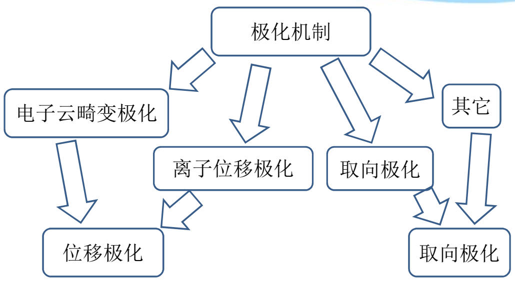
$$\nabla\cdot\mathbf{B} = 0 \qquad \nabla\times\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{J}_f + \mathbf{J}_p + \mathbf{J}_m) + \mu_0\epsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}$$

电磁场对极化电荷做功功率密度

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_p\cdot\mathbf{v} &= \rho_p(\mathbf{E} + \mathbf{v}\times\mathbf{B})\cdot\mathbf{v} = \mathbf{J}_p\cdot\mathbf{E} \\ &= (\nabla\times\mathbf{H})\cdot\mathbf{E} - \epsilon_0\mathbf{E}\cdot\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} - \mathbf{f}_f\cdot\mathbf{v} \\ &= \mathbf{E}\cdot\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t}\end{aligned}$$

电磁场对极化电荷做功 $\frac{1}{2}\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}$，即极化能。

Ⅲ.极化能的具体形式



III.极化能的具体形式

ⅰ.位移极化

考虑一弹性无极性分子模型，在外电场下正负电荷中心产生位移 $\mathbf{x}$， 其势能记做 $U(\mathbf{x})$

将其在零点Taylor展开

$$U(\mathbf{x}) = U(0) + x_i\frac{\partial}{\partial x_i}U(0) + \frac{1}{2}x_i x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0) + \cdots$$

因为 $\mathbf{x}=0$ 是平衡位置，故

$$\frac{\partial}{\partial x_i}U(0) = 0$$

由于我们只考虑线性介质，故只保留至二阶项

$$U(\mathbf{x}) = U(0) + \frac{1}{2}x_i x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)$$

III.极化能的具体形式

处于外场中时有平衡条件

$$qE_i - \frac{\partial}{\partial x_i}U(\mathbf{x}) = 0$$

将 $\frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial x_i}$ Taylor展开并注意到 $\frac{\partial}{\partial x_i}U(0)=0$

$$\frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial x_i} = x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)$$

将平衡条件两边同乘 $\mathbf{x}$

$$qx_iE_i = p_iE_i = x_i x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)$$

我们得到

$$U' = U(\mathbf{x}) - U(0) = \frac{1}{2}x_i x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0) = \frac{1}{2}p_iE_i = \frac{1}{2}\mathbf{p}\cdot\mathbf{E}$$

即势能增量等于极化能。由此证明，在位移极化中极化能作为一种弹性势能储存在介质中。

III.极化能的具体形式

下面推导极化率作为势能函数的微观表达式

$$E_i = \frac{1}{q}x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)$$

$$P_k = \chi_{ki}\epsilon_0 E_i = \frac{\epsilon_0}{q}\chi_{ki}x_j\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)$$

而将 $P_k = nqx_k$ 代入有 $x_k = \frac{\epsilon_0}{nq^2}\chi_{ki}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0)\cdot x_j$ ，即

$$\chi_{ki}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}U(0) = \frac{nq^2}{\epsilon_0}\delta_{kj}$$

由此我们得到

$$\chi = \frac{nq^2}{\epsilon_0}\begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial x\partial y}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial x\partial z}U(0) \\ \frac{\partial^2}{\partial y\partial x}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial y^2}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial y\partial z}U(0) \\ \frac{\partial^2}{\partial z\partial x}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial z\partial y}U(0) & \frac{\partial^2}{\partial z^2}U(0) \end{bmatrix}^{-1}$$

III.极化能的具体形式

ⅱ.取向极化

考虑处于外电场 $\mathbf{E}$ 中具有固有电偶极矩的极性分子气体

设某一分子在某一时刻其电矩与外场方向呈 θ 角，

则其电矩沿电场方向分量为 $p=p_0\cos\theta$，能量 $U=-p_0E\cos\theta$ 。

在热平衡下，分子处于不同取向状态的概率满足

Maxwell-Boltzmann分布

$$f(\theta) = \frac{e^{\frac{p_0E\cos\theta}{kT}}}{\int_0^\pi \sin\varphi e^{\frac{p_0E\cos\varphi}{kT}}\mathrm{d}\varphi} = \frac{e^{\frac{p_0E\cos\theta}{kT}}}{2\frac{kT}{p_0E}\sinh\frac{p_0E}{kT}}$$

式中分母被积函数中的 $\sin\varphi$ 可视为能级简并度。

III.极化能的具体形式

为化简 $f(\theta)$，做以下量级估算

$$p_0 = qd \qquad d\sim 10^{-10} \qquad q\sim 10^{-19} \qquad E\sim 10^{6} \text{ 故 } \quad p_0E\sim 10^{-23}$$

$$k\sim 10^{-23} \qquad T\sim 10^{3} \quad \text{故} \quad kT\sim 10^{-20}$$

则 $\frac{p_0E}{kT}\sim 10^{-3}\ll 1$，可视为小量。

将 $f(\theta)$ 按 $\frac{p_0E}{kT}$ Taylor展开保留一阶项得

$$f(\theta) = \frac{e^{\frac{p_0E\cos\theta}{kT}}}{2\frac{kT}{p_0E}\sinh\frac{p_0E}{kT}} = \frac{1}{2}(1+\frac{p_0E\cos\theta}{kT})$$

则平均电偶极矩

$$\langle\mathbf{p}\rangle = \int_0^\pi \sin\theta f(\theta)p_0\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{E}}\cos\theta\mathrm{d}\theta = \frac{p_0^2\mathbf{E}}{3kT}$$

则极化强度 $\mathbf{P} = n\langle\mathbf{p}\rangle = \frac{np_0^2\mathbf{E}}{3kT}$ 。

III.极化能的具体形式

在无外场情况下，分子取向完全随机，处于一种高度无序的状态，介质应具有较大的熵，而处于外加电场时，分子取向满足Maxwell-Boltzmann分布，呈一种各向异性的有序状态，此时介质的熵应小于无外场的无序状态。这说明取向极化是一个介质熵减的过程，由热力学第二定律我们知道，在此过程中介质必然会向外界放热。不考虑介质损耗，该过程可逆，则 $\Delta Q = T\Delta S$。下面我们借助Boltzmann H函数计算取向极化过程的熵变。

$$\begin{aligned} H &= \int_0^\pi \sin\theta f(\theta)\ln f(\theta)\mathrm{d}\theta \\ &= \int_0^\pi \frac{1}{2}\sin\theta(1+\frac{p_0E}{kT}\cos\theta)[\ln(1+\frac{p_0E}{kT}\cos\theta)-\ln 2]\mathrm{d}\theta \end{aligned}$$

III.极化能的具体形式

同样利用小量 $\frac{p_0E}{kT}$ 进行简化得

$$H=\int_0^{\pi}-\frac{1}{2}\sin\theta[\frac{p_0E}{kT}(1-\ln 2)\cos\theta+\frac{1}{2}(\frac{p_0E}{kT})^2\cos^2\theta-\ln 2]\mathrm{d}\theta$$
$$=\frac{1}{6}(\frac{p_0E}{kT})^2-\ln 2$$

根据熵与H函数的关系，我们得到单位体积的熵

$$\begin{aligned}S&=-nkH+\text{const.}\\&=-\frac{np_0^2E^2}{6kT^2}+nk\ln 2+\text{const.}\\&=-\frac{np_0^2E^2}{6kT^2}+S_0\end{aligned}$$

III.极化能的具体形式

则 $\Delta Q=T\Delta S=T\Delta(S-S_0)=-\frac{np_0^2E^2}{6kT}=-\frac{1}{2}\cdot\frac{np_0^2\mathbf{E}}{3kT}\cdot\mathbf{E}=-\frac{1}{2}\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}$

由此我们知道，介质在极化过程放热量正是极化能 $\frac{1}{2}\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}$ 。
故我们可以得出结论，取向极化中极化能减小了介质的熵值并以热的形式贮存在介质外界环境之中。
同时我们由极化强度

$$\mathbf{P}=\chi\epsilon_0\mathbf{E}=\frac{np_0^2\mathbf{E}}{3kT}$$

给出极化率的微观表达式

$$\chi=\frac{np_0^2}{3\epsilon_0kT}$$

IV.结论与进一步讨论

通过上述的推导与论证，我们得到了两种极化机制下极化能的具体形式与极化率的微观表达式。在位移极化中极化能以弹性势能的形式贮存在介质中，其极化率 $\chi=\frac{nq^2}{\epsilon_0}(\frac{\partial^2}{\partial x_i\partial x_j}U(0))^{-1}$ 。在取向极化中极化能减小了介质的熵值并以热的形式贮存在介质周围环境中，其极化率 $\chi=\frac{np_0^2}{3\epsilon_0kT}$ 。非极性分子只存在位移极化，而极性分子一般同时存在位移极化与取向极化，取向极化为主要部分。

IV.结论与进一步讨论

在位移极化中我们假设了一种弹性分子模型，对于这种弹性力的具体属性我们并未做任何描述，所以原则上该推导对静电力或非静电力地情况都是适用的。在取向极化中我们假定介质与外界有良好的热交换，以保证介质恒温，若介质与外界无热量交换，为保证熵不减，分子的热运动将加剧，导致内能增加，介质温度将会升高，此时极化能以内能的形式贮存在介质本身。

V.参考文献

[1]郭硕鸿.电动力学(第二版).高等教育出版社,1997.
[2]方俊鑫,殷之文 主编.电介质物理学.科学出版社,1989.
[3]胡友秋,程福臻,叶邦角.电磁学与电动力学(上册).科学出版社,2008.
[4]赵凯华,罗蔚茵.热学(第二版).高等教育出版社,2005.

谢谢！