

大中衔接

谨以此文纪念刚刚离世的舒幼生老师。笔者是在物理竞赛的教学中第一次接触到本文所描述的问题,而当时所用的参考资料就是舒幼生老师的《物理奥赛题选》。可见舒老师的著作对物理竞赛学生和教练们的巨大影响。斯人已逝,科学长存。希望广大爱好物理学的学生和老师们,能在舒老师等老一辈物理教学工作者的基础上继续努力、教研相长,继续将物理学前沿的魅力注入物理竞赛的体内,为培养拔尖创新人才、推动新质生产力的发展添砖加瓦。

浅析电介质的极化 ——从物理竞赛题到几何相位

陈曦 胡继超

(中国人民大学附属中学,北京 100080)

摘要 在电磁学和电动力学教学内容中,介质的极化是非常重要的组成部分。为了给学生解释极化的微观机制,教材通常采用了洛伦兹模型的物理图像。该物理图像清晰简单,有利于初学者快速理解极化的物理本质。但洛伦兹模型却存在一定程度的不自洽性。此外,使用洛伦兹模型解决物理竞赛题时,也出现了悖论。本文中,我们首先回顾物理竞赛题目中的这个经典悖论,然后介绍了介质极化矢量更严格的定义,描述了介质极化过程中发生的微观物理过程,并在此基础上用热力学解释了悖论出现的原因和解决方法,最后简单介绍了计算介质极化的几何相位理论。

关键词 极化;洛伦兹模型;极化能;热力学势;电致伸缩效应;几何相位

BRIEF ANALYSIS OF THE POLARIZATION OF DIELECTRICS —FROM PHYSICS COMPETITION PROBLEMS TO GEOMETRIC PHASES

CHEN Xi HU Jichao

(The High School affiliated to Renming University of China, Beijing 100080)

Abstract In the syllabus of electromagnetism and electrodynamics, the polarization of the medium is a very important part. To explain the microscopic mechanism of polarization to students, textbooks often adopt the physical image of the Lorentz model. This physical image is clear and simple, which is helpful for beginners to quickly understand the physical nature of polarization. However, the Lorentz model has a certain degree of inconsistency. In addition, paradoxes arise when using the Lorentz model to solve physics competition problems. In this paper, we first review this classic paradox in the physics competition problems, and then introduce a more rigorous definition of the medium polarization vector, describe the microscopic physical processes that occur during the polarization of the medium, and on this basis, explain the reasons and solutions for the appearance of the paradox using thermodynamics. Finally, we briefly introduce the geometric phase theory for calculating the polarization of the medium.

Key words polarization; Lorentz model; polarization energy; thermodynamic potential; electrostrictive effect; geometric phase

收稿日期: 2024-06-18

作者简介: 陈曦,中国人民大学附属中学物理一级教师,chenxi-thu@ruc.edu.cn。

通信作者: 胡继超,中国人民大学附属中学物理正高级教师,hujichao@rdz.cn。

引文格式: 陈曦,胡继超. 浅析电介质的极化——从物理竞赛题到几何相位[J]. 物理与工程,2024,34(5):211-217.

Cite this article: CHEN X, HU J C. Brief analysis of the polarization of dielectrics—From physics competition problems to geometric phases[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(5): 211-217. (in Chinese)

1 背景

在物理竞赛中,有一道经典的题目如下^[1]:水平放置的平行板电容器,一块极板在液面上方,另一块极板浸没在液面下,如图 1 所示。液体的相对介电常数为 ϵ_r ,密度为 ρ_0 。传给电容器极板电荷面密度 σ 后,电容器中的液面升高多少?

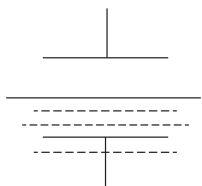


图 1^[1]

这道题主要考察的知识点是介质在外电场中的极化。在传统的电磁学和电动力学教科书中^[2],作者通常都采用“洛伦兹模型”来描述电介质极化的微观机制。如图 2 所示,极性电介质的组成质点是具有偶极矩的极性分子。在没有受到外部电场作用时,由于热运动的影响,这些极性分子的取向是杂乱无章的,使得整个介质在宏观上不显极性,即不表现出整体的电性。

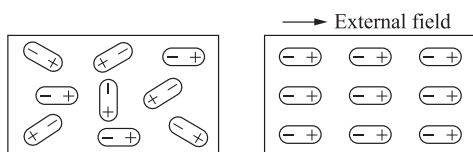


图 2

然而,当外部电场作用于极性电介质时,每个极性分子都会受到一个转动力矩的作用。这个转动力矩使得极性分子趋向于沿电场方向排列,即它们的偶极矩会倾向于与电场方向相反。这种沿电场方向的取向排列导致电介质内部出现电荷的不均匀分布,从而形成了宏观上的极化现象。

在洛伦兹模型中,定义宏观极化矢量

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \mathbf{p}_i}{\Delta V} \quad (1)$$

其中 $\mathbf{p}_i$ 为体积 ΔV 中的第 i 个极性分子的偶极矩。宏观极化矢量 $\mathbf{P}$ 可以理解为单位体积内的电偶极矩。介质内部的极化电荷密度 ρ_p 和 $\mathbf{P}$ 间满足关系

$$\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2)$$

介质表面极化电荷的面电荷密度 σ_p 和 $\mathbf{P}$ 间满足关系

$$\sigma_p = \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{P} \quad (3)$$

其中 $\mathbf{e}_n$ 是介质表面指向介质外部的法向量。如果 $\mathbf{P}$ 和外加电场 $\mathbf{E}$ 成正比,就称这种介质为线性介质,由公式

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4)$$

可以定义介质的相对介电常数 ϵ_r 。介质中的能量密度为

$$\omega = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \quad (5)$$

这里需要注意,介质中的能量既包含了电场的能量,也包含了极化过程中存储在介质中的能量。这对我们后面的讨论极为重要。对于不熟悉电磁学的读者,以上物理量的物理意义和定义过程可以参考文献。

2 正文

2.1 能量与力的悖论

常见解法有两种。《物理奥赛题选》中舒幼生老师利用受力平衡求解液面高度(受力分析如图 2 所示)

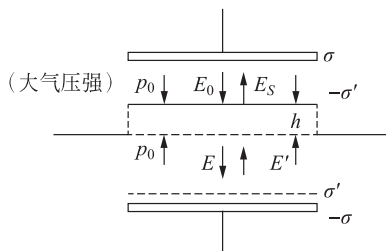


图 3^[1]

在空气中总电场为

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$$

液体中总电场为

$$E_{\text{liquid}} = \frac{E_0}{\epsilon_r} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6)$$

液体表面极化电荷的电场为

$$E_p = E_0 - E_{\text{liquid}} = \frac{(\epsilon_r - 1)\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

则液体表面的极化电荷密度为

$$\sigma_p = \epsilon_0 E_p = \frac{(\epsilon_r - 1)\sigma}{\epsilon_r} \quad (7)$$

则液体表面处由极化电荷以外的其他电荷产生的

电场为

$$E_s = \frac{\sigma}{\epsilon_0} - \frac{\sigma_p}{2\epsilon_0} = \frac{(\epsilon_r + 1)\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \quad (8)$$

液体表面受力平衡为 $\rho_0 gh = E_s \sigma_p$, 解得

$$h = \frac{(\epsilon_r^2 - 1)\sigma^2}{2\epsilon_r^2\epsilon_0\rho_0 g}$$

然后来看能量的方法。假设液面受到微扰上升 δh , 有质量为 $\delta h S \rho_0$ 的液体进入电容器, 系统的重力势能增加了 $\delta h S \rho_0 gh$ 。这些液体占据了原本为真空的部分, 真空中的电场能减少, 介质中的电场能增加。按照虚功原理, 系统的总量能不变。利用电场的能量密度公式(5), 可以得到

$$\delta h S \rho_0 gh + \delta h S \frac{1}{2} D_{\text{liquid}} E_{\text{liquid}} - \delta h S \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 = 0$$

解得

$$h = \frac{(\epsilon_r - 1)\sigma^2}{2\epsilon_r\epsilon_0\rho_0 g} \quad (9)$$

这两种解法孰对孰错, 已经有不少老师和同学从普通物理的角度加以阐释。这里我们不重复他们的论证, 而是提出这样一个问题: 当液体放入电场中时, 它的密度还是原来的 ρ_0 吗? 能量和受力平衡之间悖论的根源或许就藏在 ρ_0 之中。

2.2 洛伦兹模型存在的问题

虽然洛伦兹模型物理图像清晰, 但它却存在很多缺点。首先, 洛伦兹模型成立的前提条件是, 电介质能被分解为大量独立的偶极子。满足这一条件的材料包括气态电介质、液体和分子晶体。但是对于共价晶体, 由于共价键的存在, 相邻的元胞共享相当比例的电荷, 因此无法将晶体本身分解成独立的电偶极子。对于离子晶体, 这一情况更严重。如图4所示, 按不同的方式选取元胞, 单个元胞的电偶极矩的方向会截然相反。按照洛伦兹模型, 最终得到的极化矢量也完全不同^[3]。

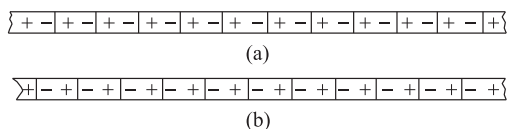


图4^[3]

其次, 在洛伦兹模型中, 极化矢量定义的可操作性不强, 我们无法按洛伦兹模型中的式(1)去测量材料的极化矢量。最后。当电介质被极化时, 它内部的微观结构也发生了或多或少的变化。而这也必然导致宏观物理量的变化, 例如电介质体

积、压强, 甚至密度的变化。洛伦兹模型无法描述这些变化。

2.3 介质极化的数学定义

参考文献[4]给出极化矢量的一个更为严格的定义, 这个定义不依赖于电介质的微观结构。假设电介质被极化前呈电中性。电介质被极化后, 其内部出现极化电荷, 体电荷密度为 $\rho_p(\mathbf{r})$; 其表面也出现极化电荷, 面电荷密度为 $\sigma_p(\mathbf{r})$ 。根据电荷守恒, 电介质的电荷仍然为零, $\rho_p(\mathbf{r})$ 和 $\sigma_p(\mathbf{r})$ 应当满足

$$\int dV \rho_p(\mathbf{r}) + \int dS \sigma_p(\mathbf{r}) = 0 \quad (10)$$

第一项是对电介质内部积分, 求其内部的极化电荷总量, 第二项是对电介质的表面积分, 求其表面的极化电荷总量。引入辅助物理量 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, 定义为 $\rho_p(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}$, $\sigma_p = \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{P}$ 。根据高斯定理, 该定义能使式(10)恒成立。对比该定义与式(2)和式(3), 我们发现 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 就是极化矢量。极化电荷在空间中 $\mathbf{R}$ 处产生的电势可以表示为

$$\varphi_p(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dV \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dS \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

第一项代表 $\mathbf{r}$ 处的体极化电荷对 $\mathbf{R}$ 处电势的贡献, 第二项代表 $\mathbf{r}$ 处的面极化电荷对 $\mathbf{R}$ 处电势的贡献。注意, 这里求梯度 ∇ 、体积分和面积分都是对 $\mathbf{r}$ 做的, 相当于对所有极化电荷的贡献求和。利用高斯定理, 可以将第二项写成

$$\varphi_p(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dV \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dV \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right)$$

根据矢量分析

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) = \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right)$$

可以得到

$$\varphi_p(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int dV \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right)$$

根据电动力学可以知道, 上式中的被积函数 $dV \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right)$ 可以看作是大小为 $dV \mathbf{P}(\mathbf{r})$ 的偶极子所产生的电势。于是 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 就有了电偶极子密度的物理意义。于是我们又回到了洛伦兹模型式(1)的结果。但需要强调的是, 这里所定义的 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 与电介质内部原子的偶极矩没有直接的关联, 只是一个用来描述极化电荷的辅助变量。只是数学上它可以“等效的”看成是电偶极子密

度。用量子场论的语言来说, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 是一个低能有效模型。

对于如图 4 中所示的离子晶体, 虽然两种元胞的选择导致的极化矢量 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 不同, 但两种情况下都是均匀极化, 有 $\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = 0$ 。此时

$$\varphi_P(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (11)$$

电介质对电场的贡献由介质表面的极化电荷唯一决定。

虽然上面的讨论在数学上是严格的。但也存在两个问题。首先, 无论是体极化电荷、面极化电荷还是极化矢量都无法直接测量, 因此本节所有的公式都只具有形式上的意义。其次, 对于理论凝聚态物理学家而言, 晶体材料都是由元胞周期性排列构成的无穷大体系, 是没有表面的。因此式无法用式(11)计算材料的极化矢量和极化电荷。

2.4 极化矢量的第三个定义

介质极化过程中, 伴随着极化电荷的出现, 必然会出现短暂的电荷流动。在电动力学中, 这种电流被称为极化电流。极化电荷与极化电流之间应满足电荷守恒

$$\frac{\partial \rho_p(\mathbf{r})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_p = 0$$

其中 $\mathbf{j}_p$ 为极化电流密度。再由式(2)可以得到

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \mathbf{j}_p \quad (12)$$

式(12)对时间积分, 就能得到介质中的极化矢量。这一定义在理论上向前走了一大步。首先, 电介质被极化是需要能量的。利用式(12), 我们可以将此过程中外界输入的能量写成电场对极化电流做功的形式, 进而分析介质极化过程中的能量变化问题。这是我们下一节需要讨论的问题。其次, 在固体物理中, 极化电流的大小可以通过晶体的布洛赫波函数和微扰论计算, 再结合式(12)就能定量计算材料的极化矢量。这是第八节的主要内容。

2.5 介质极化的微观过程

首先研究介质中的电场。根据电磁学的知识, 生活中绝大部分的力本质上都是电场力, 这里面既包括宏观的静电场, 也包括化学键的力, 甚至分子间作用力。则介质内的总电场可以表示为(也称其为微观电场)

$$\mathbf{E}_{\text{micro}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{int}} + \mathbf{E}_{\text{bond}}$$

它包含了电介质外部施加的电场 $\mathbf{E}_{\text{ext}}$, 极化电荷产生的内部电场 $\mathbf{E}_{\text{int}}$ 和包含在化学键和分子间相互作用力中的电场 $\mathbf{E}_{\text{bond}}$ 。无论 $\mathbf{E}_{\text{ext}}$ 还是 $\mathbf{E}_{\text{int}}$, 它们都是由宏观尺度的电荷产生的, 在分子尺度上没有明显的变化。而 $\mathbf{E}_{\text{bond}}$ 则在分子尺度上迅速变化。在电磁学中我们只关注宏观的电场, 其定义为

$$\mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\Omega} \int dV \mathbf{E}_{\text{micro}}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$$

其中 $\mathbf{E}_{\text{micro}}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$ 是以 $\mathbf{R}$ 为中心, 距离 $\mathbf{r}$ 的微观电场。 $\mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R})$ 是 $\mathbf{R}$ 处的宏观电场。 Ω 是一个宏观小、微观大(需要包含大量的分子或者离子)的区域。上式意味着, 所谓的宏观电场, 实际上是微观电场在一个宏观小、微观大的区域内电场的平均值。这样一来 $\mathbf{E}_{\text{bond}}$ 就被平均掉了。则宏观尺度的电场可以写为

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R}) &= \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{R}) + \mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{R}) \\ &= \mathbf{E}_{\text{micro}}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) - \mathbf{E}_{\text{bond}}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \end{aligned}$$

虽然电磁学中很少讨论 $\mathbf{E}_{\text{bond}}$, 但它却在极化过程中有重要的影响。以图 2 的极化过程为例。在极化分子转动的过程中, 分子间的相对位置会发生变化, 化学键和分子间作用力 $\mathbf{E}_{\text{bond}}$ 会阻碍这种变化。宏观电场 $\mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R})$ 需要对极化电荷做功才能克服阻碍作用, 做的这些功以能量的形式存储在电介质中, 就是所谓的极化能。单位体积内 $\mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R})$ 做功的功率可以写为

$$P_{\text{macro}} = \mathbf{j}_p \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R})$$

对空间积分, 就是宏观电场对整个介质做功的功率。再对时间积分, 就是整个极化过程中宏观电场对极化电荷做的功(同时也是极化能)

$$\begin{aligned} W_{\text{macro}} &= \int dV \int dt \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R}) \\ &= \int dV \int d\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}(\mathbf{R}) = E_{\text{polar}} \end{aligned}$$

再次强调, 虽然积分式中出现物理量全部是宏观物理量, 但积分结果代表的是存储在介质微观结构中的能量。在克服微观电场做功的过程中, 介质的体积、密度和压强也会发生变化。我们将在下一节详细讨论这个问题。

为了简化问题, 我们后面的讨论都限于线性、各向同性介质, 也就是说介质满足公式(4)。其中的 ϵ_r 是一个与电场 $\mathbf{E}_{\text{macro}}$ 无关的物理量, 但可以是位置的函数。上式的积分可以写为

$$\begin{aligned}
E_{\text{polar}} &= \int dV \int (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 d\mathbf{E}_{\text{macro}} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}} \\
&= \int dV (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \int d\mathbf{E}_{\text{macro}} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}} \\
&= \frac{1}{2} \int dV (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{macro}}^2 = \frac{1}{2} \int dV \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}
\end{aligned} \quad (13)$$

除了极化能,极化电荷在宏观电场中还有电势能。极化电荷在外电场 $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ 中的能量 E_{ext} 可以写为

$$E_{\text{ext}} = - \int dV \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}$$

极化电荷在其自身电场 $\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{R})$ 中的能量 E_{int} 可以写为

$$E_{\text{int}} = - \frac{1}{2} \int dV \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{int}}$$

从力的角度来看,这两项分别描述极化电荷在外电场和其自身电场中受到的力。外电场 $\mathbf{E}_{\text{ext}}$ 也有电场能

$$E_0 = \frac{1}{2} \int dV \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{ext}}^2$$

将上述四项相加,就能得到介质极化时系统的总能量

$$E_{\text{tot}} = E_0 + E_{\text{polar}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int dV \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{ext}}^2$$

与式(5)结果相同。 E_{ext} 、 E_{int} 和 E_{tot} 的推导过程不是本文所要讨论的主要问题,感兴趣的读者可以参考文献[4]。

2.6 介质应力与极化的热力学关系

前面提到,介质被极化时, $\mathbf{E}_{\text{bond}}(\mathbf{R}+\mathbf{r})$ 所代表的微观电场会发生变化。伴随而来的就是电介质宏观性质的变化,比如体积、密度和压强的变化。为了研究这些变化,我们需要利用热力学知识^[5]。

假设在没有电场的情况下,电介质的热力学势为 F_0 ,满足微分形式

$$dF_0 = -S_0 dT + V_0 dP$$

其中 T 为电介质的温度, P 为压强。 S_0 为没有电场时电介质的熵, V_0 为没有电场时电介质的体积。

电介质被极化时,系统的热力学势中应当包含极化带来的贡献。根据前一节的论证,极化过程对介质微观性质的影响仅体现在极化能 E_{polar} 上。为了简单起见,我们考虑电介质在匀强电场中的均匀极化,则式(13)可以写为

$$E_{\text{polar}} = \frac{1}{2} V \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}$$

此时电介质的热力学势为

$$F = F_0 + \frac{1}{2} V \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}$$

根据热力学关系,电介质的体积应当满足

$$\begin{aligned}
V &= \frac{\partial F}{\partial p} = \frac{\partial F_0}{\partial p} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (V \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \\
&= V_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (V \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})
\end{aligned}$$

通常液体在电场中体积变化很小,即 $\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (V \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}) \ll V_0$ 。因此在零级近似下有 $V \approx V_0$,则有

$$V = V_0 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \right]$$

电介质的密度变为

$$\begin{aligned}
\rho &= \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \right]^{-1} \\
&\approx \rho_0 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \right] \quad (14)
\end{aligned}$$

其中 ρ_0 为没有加电场时介质的密度,而 ρ 为加电场后介质的密度。由此可知,在电场的作用下,电介质的密度会发生变化,这种效应被称为电致伸缩效应^[5]。有了这一结果,我们就能解释文章一开始那道竞赛题所带来的悖论了。

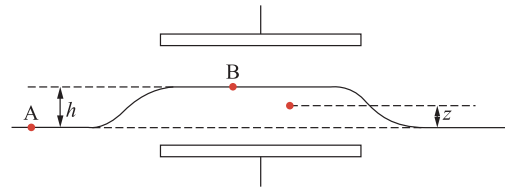


图 5

2.7 竞赛题的再探究

在力学方法中,公式 $\rho_0 gh = E_s \sigma_p$ 意味着电容器内液面处的压力和液面处极化电荷所受电场力平衡。但上一节我们看到,电场的存在使得液体的密度发生了变化,电容器内外液面处的压力差不能直接用 $\rho_0 gh$,而应当对式(14)积分得到,积分的下(上)限是电容外(内)的液面处的 A(B)点,如图 5 所示。其中 A 点离电容器足够远,以至于 (1)A 点电场为零,密度为 ρ_0 。(2)A 点液面只受重力作用,保持水平面,可以选作高度的参考点。(3)不考虑大气压的情况下,A 点的压强可以设为零。 z 是在电容器内液体中某一点到 A 点的高度差。因为压强主要是沿着竖直方向变化,将式(14)对 z 积分,得到高度为 z 处的压强满足

$$\begin{aligned}
p &= p - p_A = - \int_A^z \rho g dz \\
&= - \int_A^z \rho_0 g dz + \frac{1}{2} \rho_0 g \int_A^z \frac{\partial}{\partial p} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) dz
\end{aligned}$$

这里我们提醒读者,首先位置越高压强越小,所以积分号前有一个负号。其次,A点的压强设为零,即 $p_A = 0$ 。通常液体在电场中体积变化很小,即 $\frac{\partial}{\partial p}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \ll 1$ 。因此在零级近似下有 $p \approx -\rho_0 g z$ 。则

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) &= \frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \frac{\partial z}{\partial p} \\ &\approx -\frac{1}{\rho_0 g} \frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) \end{aligned}$$

再代回式(14),得到一级近似下密度的表达式

$$\rho \approx \rho_0 + \frac{1}{2} \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})$$

再对 z 积分,于是 A、B 两点压强差为

$$\begin{aligned} p_B &= -\int_A^B \rho g dz \\ &= -\int_A^B \rho_0 g dz - \frac{1}{2} \int_A^B \frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}}) dz \\ &= -\rho_0 g h - \frac{1}{2} [(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})|_B - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})|_A] \end{aligned}$$

A 点处电场为零,所以有 $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})|_A = 0$ 。于是有

$$p_B = -\rho_0 g h - \frac{1}{2} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})|_B$$

此时液面受到的合力 $E_s \sigma_p + p_B = 0$,即

$$\rho_0 g h + \frac{1}{2} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{macro}})|_B = E_s \sigma_p \quad (15)$$

注意到 $\mathbf{E}_{\text{macro}}$ 液体内部液面处的宏观电场,也就式(6)。 $\mathbf{P}$ 为液体内部液面处的极化矢量,满足式(4),其中的 $\mathbf{E}$ 为 $\mathbf{E}_{\text{macro}}$ 。将式(4)、(6)、(7)、(8)代入(15)。

$$h = \frac{(\epsilon_r - 1)\sigma^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 \rho_0 g}$$

这和用能量方法得到的结果式(9)相同。这说明,受力平衡的方法中忽略了液体密度的变化。而在能量方法中,密度的变化以极化能的方式得到了保留。因此,能量方法给出的解才是正确的结果。

2.8 介质极化与几何相位

前面我们提到,对于均匀极化的材料,它对外产生的电势可以写为式(11)的形式。其中 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 是材料表面的极化矢量,积分是对材料整个表面进行的。但对于理论固体物理学家来说,这个公式很不方便。熟悉固体物理的老师 and 同学都知道,固体物理学家在模拟晶体时,通常都把晶体看成是原子周期性排列构成的一个无穷大体系,在

周期性边界条件下研究晶体的各种性质。一方面,周期性边界条件意味着晶体的微观性质在空间上是周期性的,宏观性质在空间上是均匀。因此只有表面有极化电荷。但另一方面,周期性边界条件又意味着体系没有表面。也就无法利用式(11)计算材料的极化矢量。

20 世纪 90 年代中期,为了研究铁电材料,范德比尔特等^[6,7]重新定义了材料的极化矢量,并在此基础上开发出了一套使用密度泛函理论计算材料极化率的方法。原始文献中涉及的背景知识很多,不利于初学者学习。这里我们采用沈顺清教授的方法^[8],从公式(12)出发简单介绍计算介质极化矢量的方法。

首先来复习一下固体物理的能带理论。对于一个晶体,我们的出发点是薛定谔方程

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (16)$$

其中 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 是描述晶体性质的单电子波函数, $H(\mathbf{r})$ 是晶体的哈密顿量,满足周期性关系

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = H(\mathbf{r})$$

其中 $\mathbf{R}_i$ ($i=1,2,3$) 是元胞的三个正格矢。因为 $H(\mathbf{r})$ 与时间无关,我们可以分离时间变量后求解定态薛定谔方程。假设

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{itE_{n,k}} \psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

代入含时薛定谔方程式(16),得到

$$H(\mathbf{r}) \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = E_{n,k} \psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

其中 $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ 是第 n 个能带在波矢 $\mathbf{k}$ 处的定态波函数。因为晶体是周期性的,所以 $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ 也是周期函数。根据布洛赫定理, $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ 满足

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

$u_{n,k}(\mathbf{r})$ 被称为布洛赫波函数。后面计算几何相位时需要用到它。 $E_{n,k}$ 是其能量本征值。根据量子力学,质点的速度与其波函数的相位 $e^{itE_{n,k}}$ 有关。可以证明,第 n 个能带在波矢 $\mathbf{k}$ 处的电子运动的速度满足

$$\mathbf{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{n,k}$$

$\nabla_{\mathbf{k}}$ 代表对波矢 $\mathbf{k}$ 求梯度。那么这个电子运动的所产生的电流满足

$$\mathbf{j}_{n,k} = e \mathbf{v}_{n,k}$$

把所有电子的贡献加起来就是晶体里的总电流。这一过程就是对布里渊区积分,再对所有的能带求和,即

$$j = \sum_n \int d\mathbf{k}^3 j_{n,k} = e \sum_n \int d\mathbf{k}^3 \mathbf{v}_{n,k} \quad (17)$$

晶体对称性要求 $\mathbf{v}_{n,-k} = -\mathbf{v}_{n,k}$, 所以上述积分为零。没有外电场的情况下, 晶体内没有极化电流和极化电荷。

现在我们考虑有外电场的情况。为了保证晶体的平移对称性, 我们考虑由变化的磁场产生的电场。这时晶体的哈密顿量就是时间的函数 $H(\mathbf{r}, t)$ 。系统波函数满足薛定谔方程

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (18)$$

理论上来说, 因为 $H(\mathbf{r}, t)$ 与时间有关, 这个方程不能再分离变量法来解。但如果外电场比较弱, 磁场变化缓慢的话, 我们可以采用绝热近似。也就是假设有电场时的波函数满足

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\gamma_{n,k}(t)} e^{i \int dt E_{n,k}(t)} \psi_{n,k}(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

其中波函数 $\psi_{n,k}(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}, t)$ 满足方程

$$H(\mathbf{r}, t) \psi_{n,k}(\mathbf{r}, t) = E_{n,k}(t) \psi_{n,k}(\mathbf{r}, t)$$

请注意, 因为 $H(\mathbf{r}, t)$ 与时间有关, 所以波函数 $\psi_{n,k}(\mathbf{r}, t)$ 、布洛赫波函数 $u_{n,k}(\mathbf{r}, t)$ 和能量本征值 $E_{n,k}(t)$ 也都是时间的函数。 $e^{i \int dt E_{n,k}(t)}$ 称为动力学相位。 $e^{i\gamma_{n,k}(t)}$ 称为几何相位, 它是含时系统独特的产物。将式(19)代入薛定谔方程式(18), 在绝热近似下可以得到 $\gamma_{n,k}(t)$ 所满足的方程

$$\frac{\partial \gamma_{n,k}(t)}{\partial t} = i \int dV \frac{\partial u_{n,k}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} u_{n,k}^*(\mathbf{r}, t)$$

其中 $u_{n,k}^*(\mathbf{r}, t)$ 是 $u_{n,k}(\mathbf{r}, t)$ 的复共轭。因为几何相位的存在, 电子的速度也发生了变化, 满足

$$\mathbf{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{n,k} + \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\Omega}_{n,k} \times \mathbf{E}_{\text{macro}} \quad (20)$$

其中 $\boldsymbol{\Omega}_{n,k}$ 满足

$$\boldsymbol{\Omega}_{n,k} = i \int dV [\nabla_{\mathbf{k}} u_{n,k}^*(\mathbf{r}, t)] \times [\nabla_{\mathbf{k}} u_{n,k}(\mathbf{r}, t)]$$

将式(20)代入式(17)即可求得极化电流, 再代入式(12)对时间积分就能求出极化矢量。积分的非零贡献来自于 $\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\Omega}_{n,k} \times \mathbf{E}_{\text{macro}}$ 。这就是目前学术界计算材料极化的最新办法。

3 结论

在本文中, 我们以一道经典的物理竞赛题的两种不同解法为切入点, 首先回顾了介质极化的洛伦兹模型及其缺点。然后从更严格的数学角度

出发, 证明所谓的极化矢量实际上是一种描述介质极化的辅助数学工具, 其适用范围远大于洛伦兹模型。接着利用极化矢量的定义和电荷守恒, 引入了极化矢量最现代的定义。随后从微观角度出发, 澄清了介质极化过程中的微观过程和能量转化机制, 证明电场中介质的密度会发生变化, 指出能量的方法才是这道竞赛题正确的解法。最后我们还简单介绍了介质极化的几何相位理论, 希望帮助广大物理学爱好者们一窥前沿研究的风采。

实际上, 极化矢量的现代定义和几何相位理论的意义远不止于计算电介质的极化率。首先, 物理学家们发展了几何相位理论来计算所谓的铁电材料。铁电体是一种特殊的晶体材料, 具有自发极化的特性。在一定的温度范围内, 铁电体的自发极化方向可以因外电场方向的反向而反向, 这种性质被称为铁电性。铁电体在电子设备、传感器、存储器等领域有着广泛的应用。例如, 它可以用于电子设备的放大器, 增强电压信号, 提高设备性能; 在传感器领域, 铁电体可用于检测数据, 实现高精度数据获取; 在存储器方面, 铁电体因其优良的稳定性和可靠性, 可用于存储大量数据。其次, 物理学家们利用相同的方法还计算了电子的自旋流, 发现了外电场作用下电子自旋的极化^[8], 为自旋电子学提供了重要的理论支持。最后, 物理学家们发现几何相位可以给固体材料带来丰富的拓扑结构, 进而预言了量子自旋霍尔效应^[8]、反常量子霍尔效应等新物理现象^[8]。这些预言都被试验验证。

参 考 文 献

- [1] 舒幼生. 物理奥赛题选[M]. 3版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 256.
- [2] 郭硕鸿. 电动力学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 24-44.
- [3] ASCROFT N W, MERMIN N D. Solid State Physics[M]. 1st edition. Kentucky: Cengage Learning, 1976: 554-555.
- [4] ZANGWILL A. Modern Electrodynamics[M]. 1st edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2012: 179-212.
- [5] 朗道, 栗弗席兹著; 刘寄星, 周奇译. 连续介质电动力学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2020: 76-99.
- [6] KING-SMITH D, VANDERBILT D. Theory of polarization of crystalline solids[J]. Phys. Rev. B, 1993, 47: 1651-1654.
- [7] RESTA R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: The geometric phase approach[J]. Rev. Mod. Phys., 1994, 66: 899-914.
- [8] 沈顺清. Topological Insulators[M]. 1st edition. 北京: 世界图书出版公司, 2012: 47-56.