介质中的能量密度问题

考虑在一个外场中放置一个电介质，其中因电介质被极化所产生的能量不能简单地用

$$\tfrac{1}{2}E\cdot D-\tfrac{1}{2}\varepsilon_0 E\cdot E \qquad (1)$$

来计算，因为这里的 E 是介质被极化后所产生的 E，并不代表原场 E0。

首先，考虑一个带电导体，表面带电 Q，对应的势为 ψ，在真空情况下，

$$W=\tfrac{1}{2}\int\rho\phi dV \qquad (2)$$

那么如果导体周围存在介质，这一个公式还是否成立呢？考虑导体电量增加发生一个微小变化，则总能量增量为

$$dW=\int\delta\rho\phi dV \qquad (3)$$

进一步推导：

$$dW=\int\delta\rho\phi dV=\int\nabla\cdot(\delta D)\phi dV$$

$$=\int\nabla\cdot(\delta D\phi)dV-\int\delta D\cdot\nabla\phi dV=\int E\cdot\delta D dV$$

其中第一项化成面积分，变为零。如果介质的本构关系是线性的，则：

$$dW=\tfrac{1}{2}\varepsilon\int\delta(E\cdot D)dV \qquad (4)$$

从这个关系式可以推出（2）式，说明 2 式不光在真空环境下成立，对与线性响应的介质同样成立。

接下来，可以写出整个空间能量和自由能的关系：

$$dU=TdS+\int E\cdot dDdV \qquad (5)$$

$$dF=-SdT+\int E\cdot dDdV \qquad (6)$$

右边第二项来自于电磁能量的贡献。

又因为：

$$\int E\cdot dDdV=\int\phi dqdV \qquad (7)$$

所以自由能变化可以写为：

$$dF = -SdT + \int \phi dqdV \tag{8}$$

显然，这里的 F 刻画了导体表面电荷变化时的能量变化情况。同样，我们可以定义一个新的物理量来刻画导体势变化情况下的平衡情况：

$$G = F - \int E \cdot DdV \tag{9}$$

满足：

$$dG = -SdT - \int D \cdot \delta EdV = -SdT - \int qd\phi dV \tag{10}$$

首先考虑温度和作为电场源的导体上的电荷不变的情况，这时候当 F 取最小值时就是体系的平衡点，就像热力学中说的那样，此时我们考虑加介质和不加介质的自由能之差，简便起见，考虑线性介质：

$$F - F_0 = \frac{1}{2}\int E \cdot D - E_0 \cdot D_0 dV \tag{11}$$

F 的表达式可以由（6）式积分求得。进一步推导：

$$F - F_0 = \frac{1}{2}\int E \cdot D_0 - E_0 \cdot DdV + \frac{1}{2}\int (E + E_0)(D - D_0)dV$$

其中右边第二项为零，因为可以把电场化为电势的梯度，可将第二部分化为：

$$\frac{1}{2}\int \phi \nabla \cdot (D - D_0)dV \tag{12}$$

因为电荷没有变所以这项变为零。第一项则可化为：

$$\Delta F = \frac{1}{2}\int E \cdot \varepsilon_0 E_0 - E_0 \cdot \varepsilon EdV = -\frac{1}{2}\int P \cdot E_0 dV$$

表明在电荷不变的情况下，自由能变化为：

$$-\frac{1}{2}\int P \cdot E_0 dV \tag{13}$$

也就是，当电荷不变时，介质倾向于外场强度大的区域。注意这只有在介质是线性介质时才成立！

接着讨论带电导体电势不变的情况，这是 G 表征系统平衡的热学量。同样的方法，求

G 的变化：

$$\Delta G=\frac{1}{2}\int E_0\cdot D-E\cdot D_0 dV=\frac{1}{2}\int P\cdot E_0 dV \tag{14}$$

推导过程中有：

$$\int(D+D_0)\cdot(E-E_0)dV=\int(D+D_0)\cdot\nabla(\phi-\phi_0)dV=\int(\phi-\phi_0)(D+D_0)dV=0$$

因为电势不变，同样这只对线性介质才成立，表明在等势的情况下，介质倾向于远离外场大的区域。

以上讨论进一步显示，对于介质中因极化所产生的能量，在等电荷和等电势的情况下是截然不同的，而且符号还是相反的，这里的电荷和电势类似与压强和体积，温度和熵的关系 。

注：我主要参考了杰克逊和朗道的相关教材，杰克逊的教材没有用到热力学的知识，不够物理，朗道用热力学的发法讨论，但是并没有考虑势不变的情况，因此我总结了两者的观点，并加上一些自己的方法，得出了以上结论。有很多问题，希望老师指出。

林杰

此致