

电介质理论

李景德
沈 韩 著
陈 敏



科学出版社

www.sciencep.com

电 介 质 理 论

李景德 沈 韩 陈 敏 著

广东省“十五”重大科技项目(C11102)

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是以电介质为研究对象的一本物理学专著. 作者通过自己研制的设备和新实验方法发现了广泛存在的自由边界屏蔽效应, 得出大量数据. 其中把能用传统经典力学、电动力学、统计热力学和量子力学基本规律解释的部分称为快效应; 把不遵守现有四大力学基本规律的部分称为慢效应. 慢效应无例外地存在于各种电介质中, 它涉及时空的平移和反演不对称的普遍问题, 属于非马尔可夫动态过程. 作者以新的实验结果为依据, 探索发展新的基础理论. 某些理论已得到能源部门的广泛应用.

全书共分 10 章, 分别论述了电位移和电介质, 电介质的微观理论基础, 电介质理论的统计热力学方法, 边界问题的数学处理, 自由边界晶格动力学, 复合空间型方法, 电介质的慢效应, 非马尔可夫过程, 表面屏蔽理论, 最强化学键原理等内容.

本书可供物理学科研工作者、高等院校物理专业师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

电介质理论/李景德, 沈韩, 陈敏著. —北京: 科学出版社, 2003

ISBN 7-03-011136-2

I. 电… I. ①李… ②沈… ③陈… III. 电介质-介质物理学 IV. 048

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 008066 号

责任编辑: 童安齐 徐一帆 / 责任校对: 陈丽珠
责任印制: 刘士平 / 封面设计: 张 放

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2003 年 4 月第一次印刷 印张: 24½

印数: 1—2 500 字数: 554 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈新欣〉)

序

新中国成立后国内高校教师被分成两个部分.一部分只管基础教学而不参与科研,另一部分只搞专业和科研而不过问基础教学.这既不利于师资水平的提高,也妨碍了在广阔和巩固的基础知识上开展重大的研究.1978年初,李景德教授调到中山大学物理系.他接受了当时的学校和系领导的委托,试图探索解决这个矛盾.他一面讲授普通物理课和组织重建“文化大革命”期间被破坏了的教学实验室;同时还发动实验课和基础课的教师创建电介质物理实验室,开展科研工作.在此之前,他曾在高校长期辅导普通物理和近代物理实验,讲授固体物理和理论物理;从事过磁学,半导体,波谱学和量子电子学等专业教学与科研工作.只有在如此广阔的知识基础上,才能提出独特的研究方向.

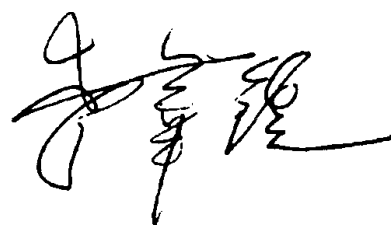
20世纪50年代以来,物理学的发展前沿形成了两个生长点:粒子物理和凝聚态物理.前者的研究要花费巨大人力、物力和财力,须由国家决策,当时只能做些理论研究;后者的研究易于发挥个人的主观能动性.凝聚态物理中的半导体、金属、磁学、超导等方面都已有了系统的微观基础理论,只剩下电介质问题.历史上许多著名物理学家曾力图建立电介质理论而碰到困难.因此,当时世界上的电介质物理学还是不完整的.我们要和别人比资金、比设备,是比不上的;但若比物理思想,我们都有一个脑袋,外国人也只有一个脑袋.因此,李景德教授主张我国应将电介质物理作为物理学的一个分支学科来建立,即先总结前人经验教训,组织力量写出一本《电介质物理学》,再在此基础上开展我国的独立研究.当时的中山大学副校长,著名的老一代物理学家黄友谋教授很赞赏这种长远考虑,授权他代表中山大学向1978年在庐山召开的凝聚态物理会议提出正式议案.这个议案得到了会上学者的一致支持.因此,中国物理学会成立了电介质物理专业委员会;《电介质物理学》也在方俊鑫和殷之文教授的主编下随后由科学出版社出版了.

电介质物理的研究吸引了全国10省、市的15所高校的大批基础物理教师以国内访问学者身份先后来到广州中山大学物理系,总计共百余人在李景德教授组织下坚持了25年的基础研究.这些逐个来说都是名不见经传的人物,一旦组织起来长期积累下去就成为一股集体力量.在本书中占重要位置的电荷测量和自由边界晶格动力学计算,还是从我国老一代物理学家继承下来的.李景德教授的学生、两位青年博士也参与了本书的写作.因此,本书实际上是继承和积累了中国三代物理学家的研究成果.作者在国外已发表了许多学术论文,但有不少主要学术论文发表在国内刊物,故国外学者知焉不详.曾有国外出版社主动请他将有关成果综述在国外出版,但他坚持首先在中国出版.

本书是以电介质为研究对象的一本物理学专著.作者凭自己研制的设备和新实验方法发现了广泛存在的自由边界屏蔽效应,得出大量数据.其中能用传统经典力学、电动力学、统计热力学和量子力学基本原理解释的部分,作者统称为快效应,这就是一般著作中讨论的各种效应,而称不遵守现有四大力学基本规律的部分为慢效应.慢效应无例外地存在于各种电介质,它涉及时空的平移和反演不对称的普遍问题,属于非马尔可夫动态过

程. 作者勇于独立创新, 敢于冲破物理学原有的理论框架, 以新的实验结果为依据, 去探索发展新的基础理论. 这些新理论目前还只是一家之言, 其理论的确认和影响, 有待进一步的科学实践和历史去作评价. 虽然作者坚持基础研究而无暇兼顾应用, 但这些新理论指导下的技术成果副产品提供可观的经济收入, 已支持了实验室创建以来的大部分开支, 例如研制成功的热释电微温度计在国内投产已 19 年, 得到能源部门的广泛应用.

在我先后主管物理系和学校科研教学工作, 特别是担任中山大学高等学术研究中心主任期间, 曾对本书有关的早期研究工作给予微薄的支持. 因此, 李景德教授要我为本书写序. 我高兴地回顾了本书内容的研究过程. 事实证明, 深入的科学研究要有广泛的基础知识, 而重要的学术成果须靠几代人的继承和积累.



前 言

物理学是研究物质运动基本规律的一级学科,凝聚态物理是其二级学科分支.电介质物理是研究宏观物质中电位移运动基本规律的科学,是凝聚态物理下属的三级学科分支.大半个世纪以来,凝聚态物理在金属、磁学、半导体、超导等分支方面均有了深远的发展,建立了以量子力学为基础的系统的微观理论,促成了今天的科学技术文明.惟独电介质物理的认识还停留在比较经典的程度上,许多问题有待解决.然而,当代一些尖端科技材料都是电介质,若能在有关理论上取得突破,将会产生更深刻的影响.这是1978年9月我国学者在庐山召开的全国凝聚态物理会议取得的共识.

人类认识电,就同时知道了电介质.在摩擦起电中,电介质作为电的载体而出现.人类直接看见的是电介质而不是电.麦克斯韦的电磁理论出现后,说明了可见光和X射线等无非是频率较高的电磁波.而X射线所看见的生命物质、有机物、无机物、绝缘体、导体,乃至超导体都是名符其实的电介质.它以感应方式传递电的作用.在外电场作用下其中的束缚电荷产生位移运动,称为电位移.电位移运动对物质的微观结构十分灵敏,这是其复杂之处.许多著名物理学家都曾涉足电介质物理,但即使在经典意义上得到的理论也常是难以令人满意的.例如洛仑兹的内场公式导致了 $4\pi/3$ 灾难:认为水会毁灭生命.将爱因斯坦的布朗运动理论用于极性分子的旋转,得到了历史上著名的所谓德拜平台,其结论断言水对可见光是不透明的.因此,不能指望可以轻易地建立起系统的电介质理论.本书只试图从物理学角度分析其难处,探索可能的出路.

作者将源自有机化学中关于宏观物质结构分级的概念,推广用于各种电介质以说明两个问题.第一,高级结构的历史记忆效应使电介质问题涉及非马尔可夫过程,而现有全部物理学原理还只限于马尔可夫过程.第二,多级结构使得理论不能稍或忽视体系的界面,而现有的凝聚态理论习惯采用循环边界条件,即认为体系是没有边界的.多级结构的存在使电介质成为热力学中的多相非均匀系.在此,许多公认的物理概念都要经历新的严格考验.书中将电介质一级结构所决定的效应称为快效应,其规律可用传统的物理原理描述.电介质的二级和更高级结构所决定的效应称为慢效应;熟知的物理学原理对此好像还无能为力.快和慢效应总是同时出现的,而且不见得哪一种一定比另一种更为显著.这是物理学中新型的问题.生命物质有高于三级的结构,其效应更为复杂,这已超出了单纯物理学的范围.因此,电介质物理是物理学和生命科学的连接点.电介质理论的建立是走向生命科学理论的第一步.

全书共分10章.前3章从经典力学、电动力学、统计热力学和量子力学的基本原理分析电介质理论中面临的难题.第1章说明电位移概念的复杂性,若不考虑体系的有限边界,电位移将成为无确定值的量.第2章概括介绍后面要用到的关于宏观物质结构的量子力学知识,评论近10年来公认为最有可能用于电介质的密度函数理论.第3章回顾统计热力学理论的各种前提假设和基本概念,分析其中哪些在什么情况下可用于电介质,而另

一些在电介质中会得出怎样荒唐的结果,特别指出严格的因果律表明过去决定了未来,而未来不影响过去。但几乎全部现有物理学原理只要求简化因果律正确,即假设了初条件完全决定了未来,而不必理会过去,从而说明电介质理论的建立,还有待于物理学的进一步发展。

第4章通过晶格动力学介绍后面要用到的群论和拓扑学等抽象数学方法,用一维问题说明边界条件如何决定体系的性质,指出有限边界的存在是体系结构稳定的重要因素。第5章用经典力学方法比较了无边界和有边界情况下晶格动力学结果的区别。相对于平移群理论导致的声子概念,在放弃平移对称后引入了简谐子的概念。第6章提出复合空间型方法,使得不借助平移对称也能用现代计算机解决自由度足够大的体系问题,从而小分子、大分子、纳米晶体,乃至可视为宏观尺寸的晶体的理论方法可以统一起来。这就能对客观存在的晶体由同一运动方程出发,分别引入自由边界条件、循环边界条件和各种拓扑边界条件以比较所得结果的不同。对自由边界钙钛矿结构型的晶格振动数字计算得到了许多特殊类型的简谐子软模,其软化导致出现具有畴结构的铁电体或反铁电体的可能性,而极性相变的最后完成则决定于屏蔽电荷的激发。这种全新的铁电性物理图像和后面将要介绍的时域谱学以及脉冲反转的实验结果完全一致。这就迫使我们在研究铁电性时不得不放弃体内自发极化强度的传统概念,转而着眼于研究铁电体的界面电子状态。众所周知,一个单畴化铁电单晶若如实地视屏蔽电荷为自身的一部分,则其总电偶极矩为零,因而不存在非零的极化强度。这种概念的更新使我们在研究电介质时思想上得到解放。

时间和空间的性质是物理学的基本问题。固体理论一向以空间具有平移对称为基础前提假设。对称是特殊情况,也可说是一种近似假设。不对称则是更为一般的普遍情况。第4章至第6章放弃空间的平移对称假设,使电介质理论可在更普遍更严格的基础上建立起来,从而证明了凝聚物质中热运动的基元是简谐子而不是声子,这是一种微观运动。书中还证明了宏观的弹性波是大量简谐子的微观运动的统计平均。一般固体物理著作中将声子视为微观运动,同时又认为低频声学支声子等同于弹性波;将微观和宏观运动混淆的这种观点显然是错误的。第7章至第9章从电介质角度讨论时间的平移和反演对称。因为许多物理学方程对时间的平移和反演操作不变,要放弃这种对称性的假设将严重影响到熟知的许多概念和公式的应用。但是从特殊的对称到普遍的不一定对称即是一种发展,任何物理学家都无法拒绝物理学向前发展。不过,后面将特别慎重,即每提出一个新问题都以大量实验结果为依据。

第7章介绍发现慢效应的过程和实验方法,并以实验为依据提出可以将快和慢效应分开的时域谱学理论。根据历史上直到麦克斯韦为止的定义,一个含电介质的电容 C 充入电荷 Q 达到电压为 U 时,有关系 $C \equiv \epsilon C_0 = Q/U$ (C_0 是极间为真空时的电容量)。经过无选择性地对超过200种电介质的普查无例外地发现,介电常数可分成两个部分,即写为 $\epsilon = \epsilon_H + \epsilon_L$ 。只有 ϵ_H 提供的电容遵守以麦克斯韦理论为基础的交流电路方程,从而可用频域复介电常数描述 ϵ_H ,称之为快极化效应,这就是其他著作中所指的普通的极化效应。 ϵ_L 描述的为慢极化效应,它显得不遵守麦克斯韦理论和交流电路方程。实验表明, $0.001 < (\epsilon_L/\epsilon_H) < 1000$,但早期常用的电介质一般地都有 $\epsilon_H > 10\epsilon_L$,而且近200年来倾向于用交流方法测量 C ,它难以觉察慢极化效应的存在。因此,慢效应长期未被发现。其实,慢效应

在电介质的极化、压电、热释电和弹性等各方面都广泛存在. 综合液体、晶体、陶瓷、凝固和铁电相变的时域谱学实验结果, 提出用表面极化子态的边界效应来描述电介质的极化, 从而回避了体内多级结构电位移运动的复杂性. 第 8 章用冷冻介电谱方法研究聚合物, 说明非马尔可夫过程也是可以进行定量的实验和理论研究的. 第 9 章指出, 只要放弃无确定值的体内极化强度的概念, 就可由边界屏蔽理论很简单地计算出许多铁电单晶的所谓自发极化强度, 说明相宇概念不适用于电介质, 但可用量子系统的统计方法得出各种铁电体的不同典型的电滞回线.

第 10 章指出在波动力学和矩阵力学中从哈密顿算符出发的局限性. 对于多原子体系的量子力学, 改为从价电子数算符出发就可免去对角化的麻烦, 直接由严格表象变换就可得出足以描述介电行为的密度函数. 在引入自然晶胞的概念后, 这种方法还可十分简单地直接用于各种边界条件下的晶体, 对小分子的初步数字计算结果颇为令人鼓舞. 时空的平移和反演不对称既是电介质经典理论的成败关键, 也是电介质量子理论的成败关键. 在自由边界晶格动力学中, 代替长程二体相互作用而引入近程多体作用解决了这个困难. 类似地在自由边界体系的量子化学计算中, 代替解总电子的自洽方程组而引入最强化学键原理使问题简化. 化学键的概念在电介质问题中考虑的正是近程作用, 它使晶体问题的解决并不比小分子问题复杂多少.

从电介质角度寻求凝聚态理论的新发展, 是作者的师辈物理学家方俊鑫教授的遗志. 中国物理学会电介质物理专业委员会在李从周主任领导下的第一届和第二屆的委员和顾问们为本书的有关研究提出了许多富有启发性的思想指导. 殷之文院士和王业宁院士始终如一地支持和鞭策着我们的研究. 在开放改革浪潮的冲击下, 中山大学电介质物理实验室才得以先后聚集 10 省、市的 15 所高校的 100 余位物理学家和研究生, 参加坚持了 1/4 个世纪的基础研究. 本书所总结的这些研究项目曾得到中山大学基金、广东省科研基金、国家教委基金和国家自然科学基金的资助. 许煜寰教授和作者曾有 10 余年愉快的合作, 共同创建了富有特色的实验室; 不去依赖谁都能买到的仪器, 而侧重研制自己特有的设备去进行创造性的基础研究, 从而发现了许多未为前人所知的重要实验结果, 成为本书提出新理论的依据. 科学出版社李义发先生建议将有关成果写成专著. 感谢张鸿硕士为本书的文字排版所付出的努力. 本书可做为是一群真挚的中国孩子向物理学提出的一些稚趣的问题.

李景德

2002 年 9 月于中山大学

目 录

序 前言

第 1 章 电位移和电介质	1
§ 1.1 电介质物理学	1
1.1.1 电磁理论历史回顾	1
1.1.2 频域方法	2
1.1.3 电荷的简单位移	4
§ 1.2 束缚电荷的复杂位移	5
1.2.1 多极展开	5
1.2.2 并矢式	7
1.2.3 高次矩	8
1.2.4 水分子的偶极矩和四极矩	10
§ 1.3 电介质的边界效应.....	11
1.3.1 凝聚态理论的边界条件	11
1.3.2 电介质的有限边界	13
§ 1.4 宏观物质的结构级别.....	14
1.4.1 有机电介质	14
1.4.2 无机电介质	16
1.4.3 结构的维度	17
参考文献	19
第 2 章 电介质的微观理论基础	20
§ 2.1 原子的基函数.....	20
2.1.1 有心力场问题	20
2.1.2 莫塞莱定律	24
2.1.3 屏蔽常数	25
§ 2.2 化学键理论.....	27
2.2.1 化学键的意义	27
2.2.2 化学键的电荷分布	28
2.2.3 化学键的电偶极矩	30
2.2.4 氢键	31
§ 2.3 自洽场方法.....	32
2.3.1 分子轨道理论	32
2.3.2 原子轨道线性组合	34

2.3.3 水分子的理论计算结果	35
2.3.4 晶体轨道	38
§ 2.4 局域密度近似	42
2.4.1 概述	42
2.4.2 密度函数理论	46
2.4.3 函数变分法	47
2.4.4 光频线性和非线性极化率	50
参考文献	52
第3章 电介质理论的统计热力学方法	54
§ 3.1 平衡态电介质	54
3.1.1 单相系电介质	54
3.1.2 铁电性的热力学图像	55
3.1.3 复相系电介质	57
§ 3.2 非平衡态热力学方法	59
3.2.1 粗粒近似	59
3.2.2 涨落耗散定理	60
3.2.3 马尔可夫过程的响应函数	63
3.2.4 频域方法适用条件	66
§ 3.3 平衡态统计力学方法	69
3.3.1 统计系综	69
3.3.2 热力学量	70
3.3.3 密度算符	73
§ 3.4 线性响应理论	75
3.4.1 线性耗散体系	75
3.4.2 久保公式	80
3.4.3 偶极相关函数	82
3.4.4 各态经历假说	84
§ 3.5 德拜型弛豫	86
3.5.1 电介质的微观极化机构	86
3.5.2 取向极化	87
3.5.3 压电弛豫	90
3.5.4 傅里叶变换介电谱学	94
3.5.5 电动力学中的两个奇异点	97
参考文献	99
第4章 边界问题的数学处理	101
§ 4.1 无边界晶格动力学	101
4.1.1 平移对称	101
4.1.2 晶格的简谐振动	103

4.1.3	二次量子化	105
4.1.4	粒子数表象	107
4.1.5	瓦尼尔表象	109
§ 4.2	低维情况	111
4.2.1	伊辛模型	111
4.2.2	拓扑学考虑	114
4.2.3	一维有序化	115
4.2.4	分立数学方法	116
§ 4.3	循环和自由边界一维体系的能态	119
4.3.1	π 电子理论	119
4.3.2	联接矩阵	121
4.3.3	驻波和行波	123
§ 4.4	群论方法	125
4.4.1	点群及其表示	125
4.4.2	空间型	127
4.4.3	群论方法的应用	130
§ 4.5	二体相互作用	132
4.5.1	点阵和	132
4.5.2	分层几率逼近法	133
参考文献		134
第 5 章 自由边界晶格动力学		136
§ 5.1	多体相互作用	136
5.1.1	自由边界问题的意义	136
5.1.2	三体相互作用	137
5.1.3	次近邻相互作用	140
5.1.4	微观和宏观运动的关系	142
§ 5.2	正方格子平面振动	144
5.2.1	振动方程	145
5.2.2	自由边界矩阵	147
5.2.3	空间型分支	150
5.2.4	小自由度精确解	152
5.2.5	自由边界耦合软模	154
5.2.6	频谱分布	156
§ 5.3	单原子简单立方晶体	157
5.3.1	对称坐标	157
5.3.2	四体相互作用	159
5.3.3	简单立方结构振动方程	161
5.3.4	空间型相关	163

5.3.5	力系数和振动稳定性	165
5.3.6	三维模花样	167
5.3.7	体系的维度和振动频谱	170
5.3.8	伪声子模	172
参考文献		174
第6章 复合空间型方法		175
§ 6.1	氯化钠结构型	175
6.1.1	独立力系数	175
6.1.2	结构型的振动方程	177
6.1.3	循环边界条件的解	179
§ 6.2	自由边界条件下的振动方程	183
6.2.1	群的自逆生成元	183
6.2.2	自对称和反自对称坐标	184
6.2.3	复合空间型相关	187
6.2.4	简谐子的分支	188
6.2.5	氯化钠结构的稳定性	190
§ 6.3	双原子三维体系的边界条件	191
6.3.1	自由和循环边界双原子链	191
6.3.2	氯化钠结构的三种边界条件	195
§ 6.4	钙钛矿结构型的振动	196
6.4.1	有限尺寸晶体的化学配比	196
6.4.2	独立力系数	199
6.4.3	振动本征方程	201
6.4.4	分支求解方法	203
6.4.5	简谐子软模	204
参考文献		210
第7章 电介质的慢效应		211
§ 7.1	慢效应的发现	211
7.1.1	概述	211
7.1.2	电荷测量	213
7.1.3	慢热释电效应	214
7.1.4	慢压电效应	216
7.1.5	慢极化效应	217
§ 7.2	时域谱学方法	218
7.2.1	时域介电谱仪	218
7.2.2	微分时域谱	221
7.2.3	压电时域谱	224
§ 7.3	线性时域介电谱	226

7.3.1	单晶的铁电相变	226
7.3.2	铁电单晶单畴化温度	228
7.3.3	聚合物的结构转变	230
7.3.4	液体的凝固	231
7.3.5	强极性液体	236
§ 7.4	非线性时域介电谱	239
7.4.1	晶界层陶瓷	239
7.4.2	广义导纳圆	240
7.4.3	慢极化的储能效应	244
7.4.4	晶界层陶瓷的时域介电谱	246
7.4.5	晶界层慢极化理论	248
§ 7.5	慢极化弛豫理论	251
7.5.1	空间电荷的束缚极化子态	251
7.5.2	整体边界近似	252
7.5.3	表面束缚极化子	254
7.5.4	极谱电流	255
7.5.5	电位移的等效扩散	256
7.5.6	自由弛豫衰减函数	258
7.5.7	时域谱线型参数	260
参考文献		262
第 8 章 非马尔可夫过程		265
§ 8.1	电介质的动态过程	265
8.1.1	动态问题传统处理方法	265
8.1.2	热刺激电流	266
§ 8.2	热刺激方法简史	267
8.2.1	概念形成的历史背景	267
8.2.2	热刺激方法的应用	268
8.2.3	方法的改进和争议	269
§ 8.3	非马尔可夫过程实验方法	270
8.3.1	极化的原始态	270
8.3.2	动态过程的平衡态处理	272
8.3.3	非马尔可夫过程闭合路径	274
§ 8.4	聚合物高级结构的转变	276
8.4.1	宏观物质结构的级别和维度	276
8.4.2	聚合物的 β 转变	277
8.4.3	剩余电荷和冷冻电荷	279
8.4.4	冷冻介电谱	280
§ 8.5	极化的非马尔可夫过程理论	283

8.5.1 微观模型和宏观近似	283
8.5.2 弹性吉布斯函数	284
8.5.3 高级结构抛物型软化	285
8.5.4 组合系综理论	286
8.5.5 冷冻电荷的理论计算	288
8.5.6 复物性参数存在的条件	290
8.5.7 慢效应的定义和性质	292
参考文献	293
第9章 表面屏蔽理论	295
§ 9.1 表面的物理图像	295
9.1.1 时间和空间的对称性	295
9.1.2 铁电表面屏蔽理论	295
9.1.3 铁磁边界环流理论	298
§ 9.2 屏蔽基元的激发	299
9.2.1 量子统计系综	299
9.2.2 位垒分布函数	302
9.2.3 微分回路谱分析	303
§ 9.3 铁电极化子动力学理论	307
9.3.1 零点发散问题	307
9.3.2 铁电极化子	308
9.3.3 二级结构的动力学理论	310
9.3.4 反向畴尺寸分布函数	311
9.3.5 慢极化效应的等效电路	313
9.3.6 慢位移电流	315
9.3.7 铁电体的价电子态	318
§ 9.4 慢效应的频域表现	319
9.4.1 频域介电测量基本假设	319
9.4.2 稳态分析	320
9.4.3 暂态分析	322
9.4.4 频域后效	325
9.4.5 等效电路	328
参考文献	331
第10章 最强化学键原理	333
§ 10.1 电介质的量子力学理论	333
10.1.1 微观多体问题	333
10.1.2 能量算符	334
10.1.3 基函数	335
§ 10.2 价电子数算符	336

10.2.1	粒子数表象	336
10.2.2	键算符	338
10.2.3	类氢近似 LCAO	341
§ 10.3	小分子的处理	343
10.3.1	群轨道	343
10.3.2	独立参数	345
10.3.3	键方程的解	346
10.3.4	光滑化原子轨道	348
§ 10.4	晶体的化学键理论	351
10.4.1	自然晶胞	351
10.4.2	最强化学键原理	352
10.4.3	钙钛矿结构	354
§ 10.5	局域平移群轨道	357
10.5.1	立方对称结构	357
10.5.2	铁电相钛酸钡	359
10.5.3	氧八面体的旋转	361
§ 10.6	多重键	363
10.6.1	价电子近似	363
10.6.2	反键函数	364
10.6.3	二重键函数	366
§ 10.7	化学键理论的定量计算	367
10.7.1	体系物理量的显函数化	367
10.7.2	原子实有效电荷数	369
10.7.3	数字计算编程	371
10.7.4	能量极小值的找寻	372
参考文献		373

第 1 章 电位移和电介质

§ 1.1 电介质物理学

1.1.1 电磁理论历史回顾

约在公元前 600 年,希腊哲学家泰勒斯(Thales)叙述过纺织工观察到的现象:用毛织物擦过的琥珀能吸引某些轻物体. 2000 年后的公元 1600 年,英国医生吉尔伯特(Gilbert, 1544—1603)发现玻璃和许多其他物质同丝绢摩擦后也能得到类似性质,称为“琥珀化”(electrical). 这是电(electricity)的概念的开始. 随后发现电有正负两种;而宏观物质对于电可分为导体和绝缘体.

1686 年牛顿完成了物理学的经典著作《自然哲学的数学原理》后,逐步形成了完整的分析力学体系. 其中的一些概念和方法,例如广义力、广义位移、能量等在物理学上产生了重大影响. 故 1785 年库仑定量地研究电的作用时,参照牛顿的引力定律描述方法引入了电荷量 Q 、电场 E 和电位等概念. 因为电荷在导体中可以自由流动,故导体必定是一个等位面;两个导体的电位差称为电压 U . 描述电场有两种方法:实验观察到一个小的试验电荷 q 在电场中会受到作用力 qE ,故电场强度是个矢量;电场还可通过感应作用使其中的物体局部荷电. 法拉第(M. Faraday, 1791—1867)提出了一个重要思想,认为电场可以独立于物质而存在于真空中. 这是以后的电磁理论的基础. 空间既存在电场,就不再是什么也没有的严格的真空.

观察一对平行导体板,面积为 A ,距离为 l ,称之为电极,设两电极之间的空间为真空. 用感应方法可使一个电极荷正电 $+Q$,而另一个荷负电 $-Q$,两电极的电位差为 U ,故可参考重力场方法定义两电极之间的均匀电场强度为

$$E = U/l. \quad (1.1)$$

称电极上单位面积的电荷为电场的电位移,记为 D . 实验证明

$$Q/A = D = \epsilon_0 E. \quad (1.2)$$

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$,是一个自然常数,而

$$Q = C_0 U, \quad C_0 = \epsilon_0 A/l. \quad (1.3)$$

称 C_0 为这对电极的电容量,这对电极板成为一个电容器. 令两电极的电位差由零逐渐增大至 U 以使电极积累电荷至 Q 所耗外功为

$$UQ/2 = (ED/2) \cdot Al. \quad (1.4)$$

这个能量可认为被存储于两电极之间的均匀电场中. 故式(1.4)右边的 $(ED/2)$ 就成为电场的能量密度.

在弹性力学中,若以应力 X 使固体产生应变 S ,则固体中存储的能量密度为 $(XS/2)$.

以之比较电场的能量密度可见, X 和 E 都是广义力, 而 S 和 D 都是广义位移. 其区别在于 X 和 S 是力学量, 而 E 和 D 则是电学量. 式(1.4)左右两边给出了电学的两种等效描述方法. 右边是场的描述方法. 下面将指出其取得的重大成功. 但是到第7章发现场的描述方法有难以克服的困难后, 还要回到式(1.4)左边的电荷量方法.

1864年, 麦克斯韦(J. C. Maxwell, 1831—1879)在建立统一的电磁理论时, 为了公式的简洁而作了以下极端的简化假设. 当上述两极之间的空间不是真空而充满物质时, 式(1.2)可近似改写为^[1]

$$Q/A = D = \epsilon\epsilon_0 E. \quad (1.5)$$

于是电容量增大为 $C = \epsilon C_0$. 这在当时的实验结果中, 也是被证明为很正确的, 于是他找到了电磁运动规律的统一方程组, 用矢量记号可写为^[2]

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{H} = \rho \mathbf{v} + \dot{\mathbf{D}}, & \nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \end{cases} \quad (1.6)$$

而

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \mu\mu_0 \mathbf{H}, & \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}; \\ \mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}. \end{cases} \quad (1.7)$$

其中, ρ 为空间中物质内的自由电荷密度, 这些电荷以速度 $\mathbf{v}$ 运动着; $\mathbf{B}$ 为磁感应强度, $\mathbf{H}$ 为磁场强度, μ_0 为真空的导磁系数, μ 为宏观物质的相对导磁系数. 类似地可称 ϵ_0 为真空的介电常数, 而称 ϵ 为宏观物质的相对介电常数, 但以后我们仍简称 ϵ 为介电常数. 对于真空, $\mu = \epsilon = 1$, 两者都是无量纲的量. 在电动力学中, $\mu \neq 1$ 的物质均可视为磁介质, $\epsilon \neq 1$ 的物质称为电介质. 故一切物质均可视为磁介质, 这是磁学的语言. 而一切物质也都可称为电介质, 这是研究电的感应效应时的专有名词. 到了麦克斯韦以后, 电介质(dielectric)这个词才有了完整的定义.

电介质物理是研究宏观物质中电位移运动基本规律的科学. 用场的描述方法, 更能说明电介质和电位移的意义. 但是在麦克斯韦的年代对电介质的微观结构还一无所知, 甚至电子(electron)二字也是到1881年才出现的, 故本章将主要讨论宏观物质中电位移的复杂性, 以说明式(1.5)的近似实在过分地简化了.

1.1.2 频域方法

麦克斯韦方程组的划时代意义在于说明光无非是频率较高的电磁波. 下面从式(1.6)的方程组出发作进一步的讨论. 设有很大范围的空间, 其中充满均匀的绝缘物质. 对式(1.6)之一求微商, 并使用式(1.7)得到

$$\nabla \times \dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{D}} = \epsilon\epsilon_0 \dot{\mathbf{E}}.$$

这里用了绝缘物质中自由电荷 $\rho = 0$ 的假设, 故

$$\epsilon\epsilon_0 \dot{\mathbf{E}} = \nabla \times (\dot{\mathbf{B}}/\mu\mu_0) = -(\mu\mu_0)^{-1} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}).$$

简化双重矢积后得到

$$\begin{aligned} -(\epsilon\mu\epsilon_0\mu_0)\ddot{\mathbf{E}} &= \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{D}/\epsilon\epsilon_0) - \nabla^2 \mathbf{E}, \\ \nabla^2 \mathbf{E} &= \epsilon\mu\epsilon_0\mu_0 \ddot{\mathbf{E}}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

这是波的方程. 对于 $\mathbf{H}$, 也可由式(1.6)得到相同形式的波方程. 电磁波方程得到电场的