

## 4.3 金属的热容和顺磁磁化率

一. 自由电子的热容

二. 自由电子的顺磁磁化率

参考：黄昆书p282-286,p395-399

Kittel 8版6.4节； 11.6节

4.1 节中提到：室温下几乎观测不到经典理论预言的自由电子对热容的贡献，因此索末菲自由电子理论能否正确地解释金属热容和顺磁磁化率随温度的变化关系，克服经典电子论的这个困难是它是否成功的考验。

其实从4.2节的描述中已经定性地看到了结果，自由电子服从费米-狄拉克分布，只有位于费米面附近的少数电子才能受到  $k_B T$  的热激发，对热容有贡献，其它大部分电子是不能被激发参与热容贡献的，这就改正了经典理论全部电子都参与贡献的错误判断。

## 一. 电子热容量:

4.2 中我们曾讨论了  $T > 0\text{K}$  时电子的分布, 此时的能量为:

$$U = \int_0^{\infty} E f(E) N(E) dE = C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f(E) dE = \int_0^{\infty} \left( \frac{2}{5} C E^{\frac{5}{2}} \right) f(E) dE$$

仍利用分部积分和函数  $f(E)$  的特点求解, 可得:

$$U = U_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

由于正常情况下  $E_F^0 \gg k_B T$   
所以能量随温度的增加很小。

平均到每个电子的能量为:

$$u = u_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

室温下:  $K_B T = 0.026\text{eV}$

自由电子系统的摩尔热容为：

$$C_e = N_A \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right) = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

即便是在较高温度下， $T \ll T_F$ ，所以： $C_e \ll C_V$ 。  $\sim 1\%$

但在极低温度下，晶格热容下降很快，电子热容反而会显著起来。

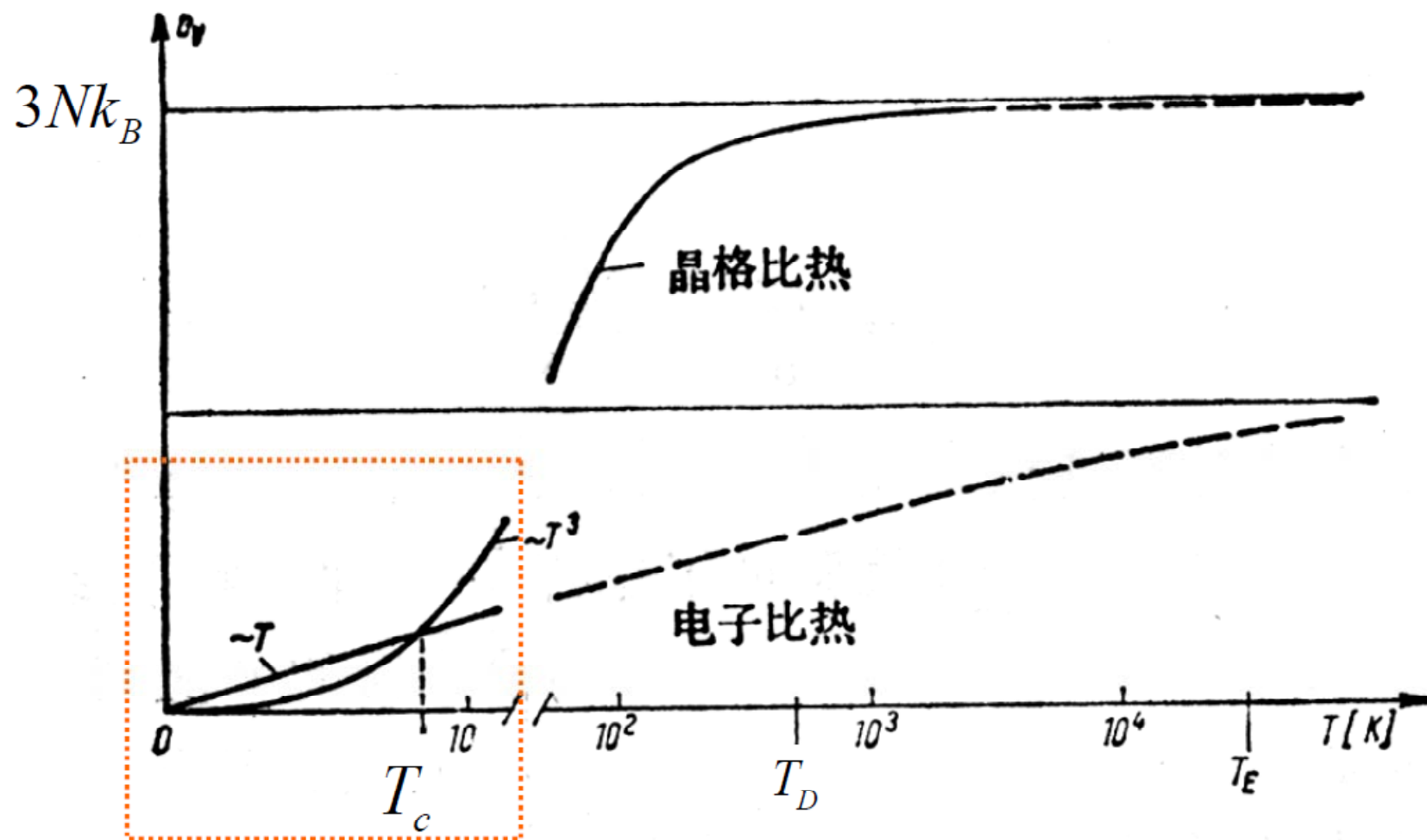
$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 = bT^3 \quad (\text{见3.3节})$$

$$C_e = \gamma T$$

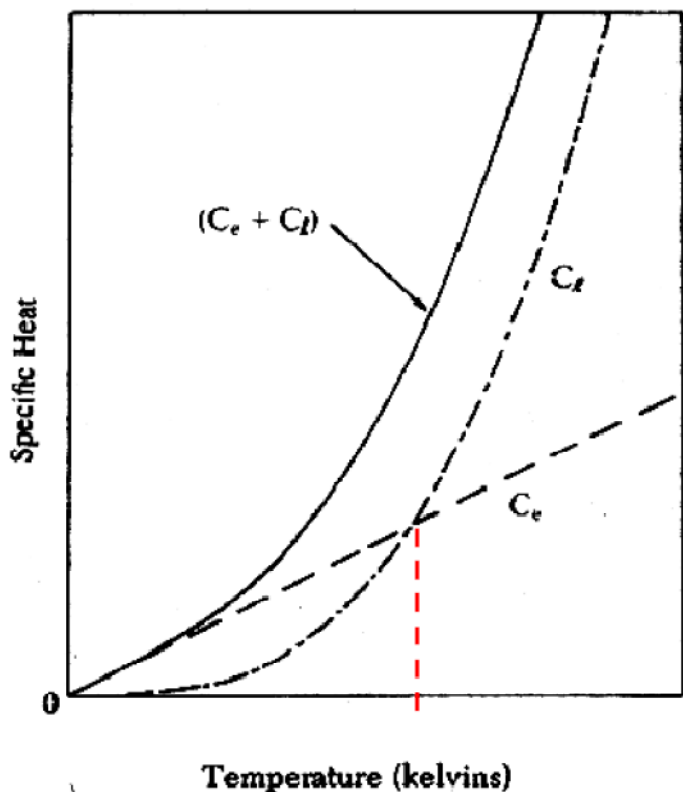
所以极低温度下，应有： $C = C_e + C_V = \gamma T + bT^3$

实验完全证实了这个关系，测出的  $\gamma$  和  $b$  值都成了标识材料性质的量。

热容温度关系图



金属极低温下热容的变化曲线：存在一个临界温度，此温度以下，电子热容反而变得比晶格热容更大些。



见：Blakemore 书p179

当 $C_e = C_l$ 时，有：

$$\frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

可确定出此时的温度：

$$T_c = \sqrt{\frac{5T_D^3}{24\pi^2 T_F}}$$

对于简单金属， $T_D \sim 10^2$  K， $T_F \sim 10^4$  K，估算出 $T_c \sim 1$  K的数量级。所以，在很低温度下，电子热容量与晶格热容量同数量级，这时，电子热容量就不可忽略。

**注意：** 1. 上面的运算过程中，都假定每个原子提供一个自由电子，如果每个原子提供  $Z$  个电子，

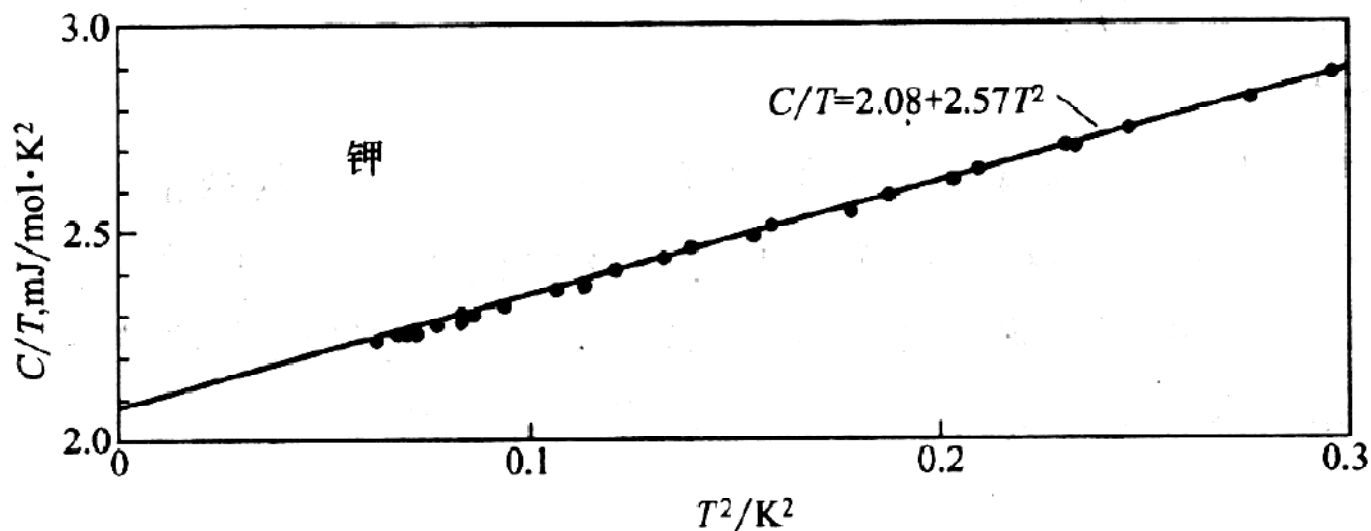
$$C_e = \frac{\pi^2}{2} Z N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

$$T_c = \sqrt{\frac{5ZT_D^3}{24\pi^2 T_F}}$$

2. 热容的讨论中，有的文献习惯用克分子热容，有的则习惯使用单位体积热容，公式形式上是相同的，只是使用  $n$  或  $N_A$  的差别。

实验结果：K 的热容实验曲线。见 Kittel 8版p105

$$\frac{C}{T} = \gamma + bT^2$$



实验点准确的落在直线上充分说明了理论公式的可靠性。

由此确定出： $\gamma = 2.08$ ，自由电子模型的计算值  $\gamma = 1.668$

能带论在考虑了晶格势场对自由电子的影响，可以解释这

个差异的来源。

黄昆书p285 若干金属的电子热容系数 $\gamma$ (mJ/mol·K<sup>3</sup>)的实验值

|      |      |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |       |       |
|------|------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| Li   | Be   |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                | B     | C     | N     |
| 1.63 | 0.11 |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |       |       |
| Na   | Mg   |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                | Al    | Si    | P     |
| 1.38 | 1.3  |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                | 1.35  |       |       |
| K    | Ca   | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn( $\gamma$ ) | Fe   | Co   | Ni   | Cu    | Zn             | Ga    | Ge    | As    |
| 2.08 | 2.9  | 10.7 | 3.35 | 9.26 | 1.40 | 9.20           | 4.98 | 4.73 | 7.02 | 0.695 | 0.64           | 0.596 |       | 0.10  |
| Rb   | Sr   | Y    | Zr   | Nb   | Mo   | Tc             | Ru   | Rh   | Pd   | Ag    | Cd             | In    | Sn(白) | Sb    |
| 2.41 | 3.6  | 10.2 | 2.80 | 7.79 | 2.0  | —              | 3.3  | 4.9  | 9.42 | 0.646 | 0.688          | 1.69  | 1.78  | 0.11  |
| Cs   | Ba   | La   | Hf   | Ta   | W    | Re             | Os   | Ir   | Pt   | Au    | Hg( $\alpha$ ) | Tl    | Pb    | Bi    |
| 3.20 | 2.7  | 10.0 | 2.16 | 5.9  | 1.3  | 2.3            | 2.4  | 3.1  | 6.8  | 0.729 | 1.79           | 1.47  | 2.98  | 0.008 |



表 2 金属中电子比热容常数  $\gamma$  的实验值和基于自由电子的计算值

(引自 N. Phillips 和 N. Pearlman 所汇编的资料, 热有效质量由式 (38) 定义)。

摘自 Kittel 8版p105

| Li  |       | Be   |      |      |      |                |      |      |      |       |                | B     | C                 | N     |
|---|-------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|-------|----------------|-------|-------------------|-------|
| 1.63  | 0.17  |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| 0.749   | 0.500 |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| 2.18  | 0.34  |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| Na  |       | Mg   |      |      |      |                |      |      |      |       |                | Al    | Si                | P     |
| 1.38  | 1.3   |      |      |      |      |                |      |      |      | 1.35  |                |       |                   |       |
| 1.094   | 0.992 |      |      |      |      |                |      |      |      | 0.912 |                |       |                   |       |
| 1.26  | 1.3   |      |      |      |      |                |      |      |      | 1.48  |                |       |                   |       |
| $\gamma$ 的观测值, $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$      |       |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| 自由电子 $\gamma$ 的计算值, $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ |       |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| $m_{\text{th}}/m=(\gamma \text{ 观测值})/(\text{自由电子 } \gamma)$          |       |      |      |      |      |                |      |      |      |       |                |       |                   |       |
| K   | Ca    | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn( $\gamma$ ) | Fe   | Co   | Ni   | Cu    | Zn             | Ga    | Ge                | As    |
| 2.08  | 2.9   | 10.7 | 3.35 | 9.26 | 1.40 | 9.20           | 4.98 | 4.73 | 7.02 | 0.695 | 0.64           | 0.596 |                   | 0.19  |
| 1.668   | 1.511 |      |      |      |      |                |      |      |      | 0.505 | 0.753          | 1.025 |                   |       |
| 1.25  | 1.9   |      |      |      |      |                |      |      |      | 1.38  | 0.85           | 0.58  |                   |       |
| Rb  | Sr    | Y    | Zr   | Nb   | Mo   | Tc             | Ru   | Rh   | Pd   | Ag    | Cd             | In    | Sn <sup>(w)</sup> | Sb    |
| 2.41  | 3.6   | 10.2 | 2.80 | 7.79 | 2.0  | —              | 3.3  | 4.9  | 9.42 | 0.646 | 0.688          | 1.69  | 1.78              | 0.11  |
| 1.911   | 1.790 |      |      |      |      |                |      |      |      | 0.645 | 0.948          | 1.233 | 1.410             |       |
| 1.26  | 2.0   |      |      |      |      |                |      |      |      | 1.00  | 0.73           | 1.37  | 1.26              |       |
| Cs  | Ba    | La   | Hf   | Ta   | W    | Re             | Os   | Ir   | Pt   | Au    | Hg( $\alpha$ ) | Tl    | Pb                | Bi    |
| 3.20  | 2.7   | 10.  | 2.16 | 5.9  | 1.3  | 2.3            | 2.4  | 3.1  | 6.8  | 0.729 | 1.79           | 1.47  | 2.98              | 0.008 |
| 2.238   | 1.937 |      |      |      |      |                |      |      |      | 0.642 | 0.952          | 1.29  | 1.509             |       |
| 1.43  | 1.4   |      |      |      |      |                |      |      |      | 1.14  | 1.88           | 1.14  | 1.97              |       |

系数  $\gamma$  的观测值具有所预期的量级, 但是同利用关系式 (17) 和式 (34) 对质量为  $m$  的自由电子所作的计算结果符合得不甚好。在实际应用中, 通常将电子比热容的观测值与自由电子的比热容值之比表示为热有效质量  $m_{\text{th}}$  (thermal effective mass) 与电子质量  $m$  之比, 其中  $m_{\text{th}}$  由下面关系式定义:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B^2 \left( \frac{T}{E_F^0} \right) = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 \left( \frac{N_A}{E_F^0} \right) T$$

$$E_F^0 \propto \frac{1}{m}$$

$$\gamma \propto m$$

$$\frac{m_{th}}{m} = \frac{\gamma_{实验}}{\gamma_{自由}}$$

电子热运动中的有效质量与真实质量不同:

电子与晶格相互作用 – 自由电子近似的不准确性

电子与声子的相互作用

电子与电子的相互作用 – 独立电子近似的不准确性

从上表中可以看到几个过渡族元素**Mn,Fe,Co,Ni** 具有较高的电子热容量，这是由于过渡金属成键一部分由比较局域的**3d**轨道成键，电子与晶格相互作用强。

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B^2 \left( \frac{T}{E_F^0} \right) = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 \left( \frac{N_A}{E_F^0} \right) T$$

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F^0}$$

$$C_e = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \cdot N(E_F^0)$$

电子热容的实验测量结果也是对费米面附近态密度大小的反映。所以极低温电子热容的测量成为金属费米面实验研究的手段之一。

## 二. 自由电子的顺磁磁化率:

**问题的提出:** 电子具有一个自旋磁矩:  $\mu_B$ , 无外磁场时, 自由电子磁矩取向是混乱的, 金属没有宏观磁矩, 但施加外磁场后, 电子磁矩就有趋于外场的趋势, 以至金属在外磁场方向显示出宏观磁矩, 这就是金属的顺磁性。和电子热容情形相似, 金属中观察不到经典模型所预示的关于顺磁磁化率的居里定律  $\chi = c/T$ 。然而按照量子自由电子理论, 这是不难解释的。

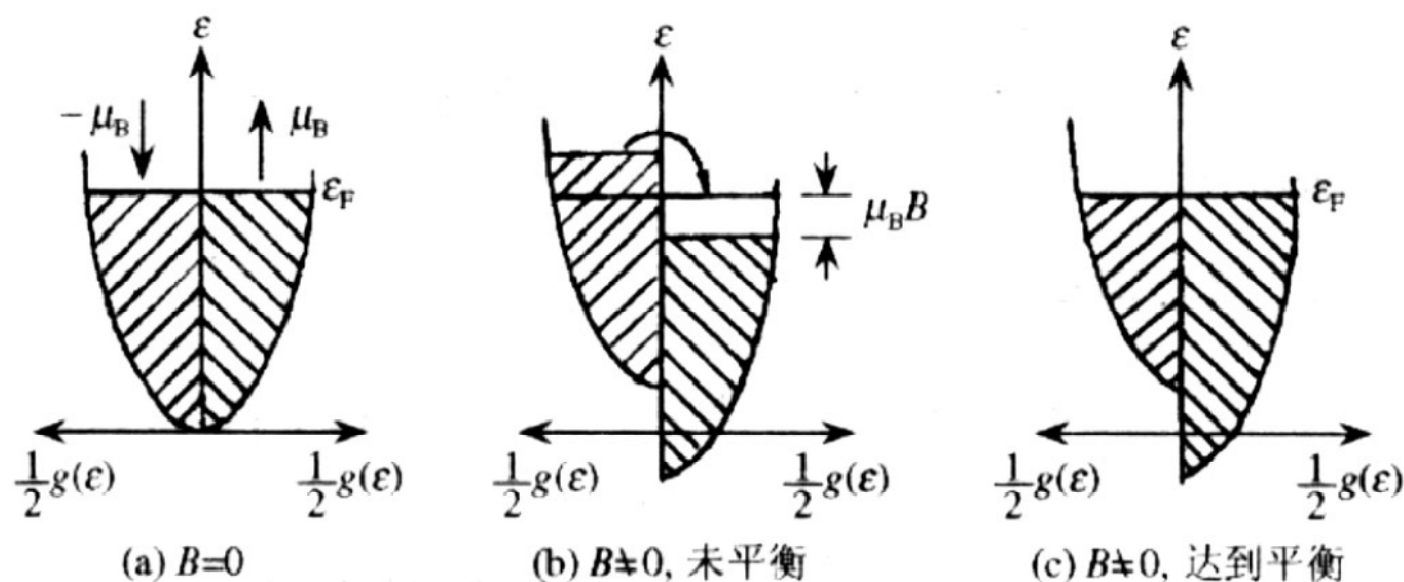
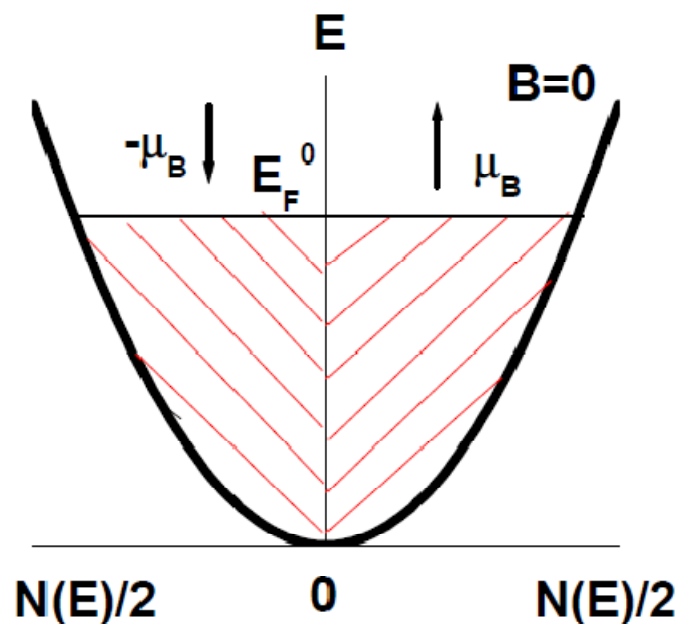


图 1.4 金属泡利顺磁性的物理机制示意

这里只考虑  $T \rightarrow 0$  的极端情况。

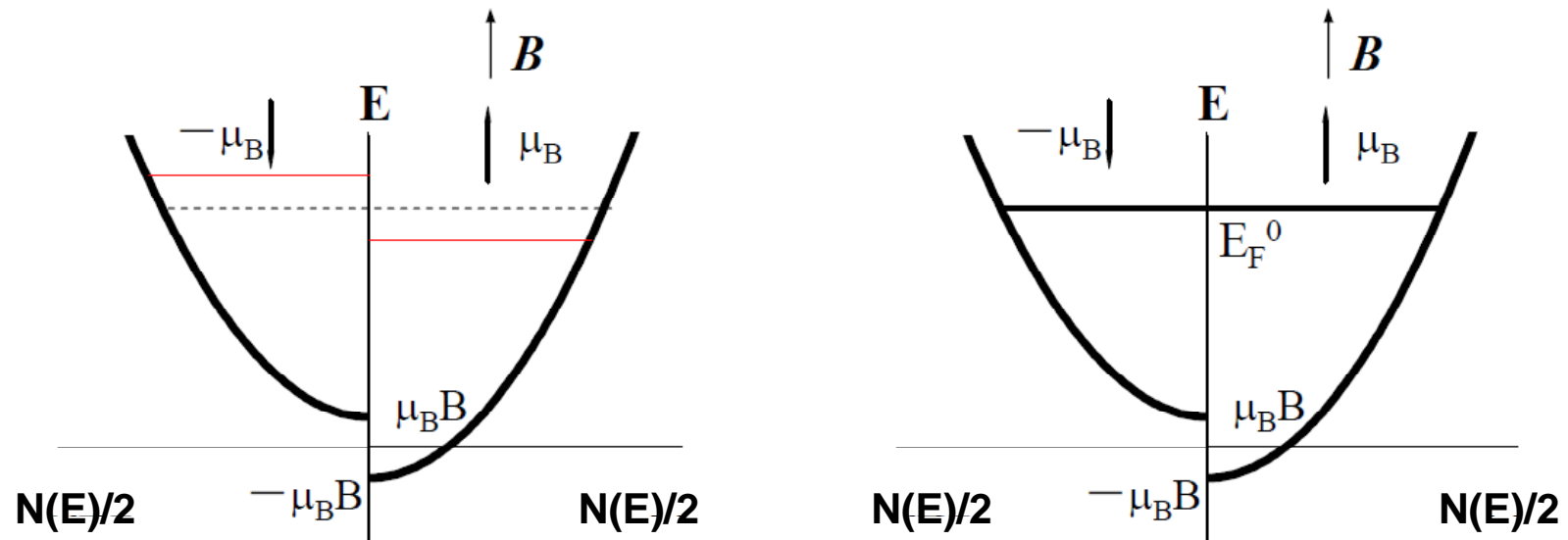
当  $B=0$  时，由于电子自旋方向相反的两取向的几率相等，所以，整个系统不显示磁性，即  $M=0$ 。



当  $B \neq 0$  时，自旋磁矩在磁场中的取向能：

$$\mu_B \text{ 平行于 } B: -\mu_B B; \quad \mu_B \text{ 反平行于 } B: +\mu_B B$$

导致两种自旋电子的能级图发生移动，相应的费米能相差 $2\mu_B B$ 。因此，电子的填充情况要重新调整，即有一部分电子从自旋磁矩反平行于 $B$ 转到平行于 $B$ 的方向，最后使两边的费米能相等。



由于  $\mu_B B \ll E_F^0$ ，所以，我们再次看到对电子 **Pauli** 顺磁有贡献的并不是金属所有的自由电子，而只是在费米面附近的一小部分电子。

自旋磁矩改变方向的电子数： $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} (\text{A} \cdot \text{m}^2)$  (电子磁矩)

$$N' = \frac{1}{2} N(E_F^0) (\mu_B B) \quad \text{能量}$$

而每个电子的自旋磁矩从 $-\mu_B$ 变为 $+\mu_B$ 改变了 $2\mu_B$

所以，产生的总磁矩为

$$\begin{aligned} M &= N' \cdot 2\mu_B = N(E_F^0) \mu_B^2 B \\ &= N(E_F^0) \mu_0 \mu_B^2 \cdot H = \chi_0 H \end{aligned}$$

所以

$$\chi_0 = \frac{M}{H} = N(E_F^0) \mu_0 \mu_B^2$$

$$\chi_0 = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F^0}$$

称作 **Pauli** 顺磁性，数值很小且与温度基本无关。

$\mu_0$ 为真空磁导率

对于一般金属，Pauli 顺磁磁化率随温度的变化很小，通常可以认为  $\chi \approx \chi_0$ ，即磁化率近似与温度无关。

实验结果表明，对于简单金属，如碱金属的顺磁性几乎与温度无关，与理论的结果一致，其实验数值与理论计算值也有相同的量级。

| $\chi$                     | Li  | Na   | K    | Mg   | Ca   |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|
| 实验 ( $10^{-6}\text{CGS}$ ) | 2.0 | 0.63 | 0.58 | 0.87 | 1.70 |
| 理论 ( $10^{-6}\text{CGS}$ ) | 0.8 | 0.65 | 0.53 | 0.98 | 0.89 |



## 4.4 金属的电导率和热导率

- 一. 金属的电导率
- 二. 金属的热导率
- 三. **Wiedemann-Franz** 定律

参考: Kittel 8版 6.5; 6.7两节

阎守胜书1.4; 1.7 两节

4.3 节的讨论虽然用只有费米面附近电子参与贡献的观点, 很好地解释了电子热容问题, 能否也能很好的解释金属高电导率和高热导率就成了我们继续关心的问题。

## 一. 金属的电导率:

当外电场  $\varepsilon=0$  时, 费米球的球心在原点, 这时任何一个量子态  $\mathbf{k}$ , 都有一个反方向的  $-\mathbf{k}$  态与之对应, 处在这两种量子态的电子具有大小相等、方向相反的速度, 所以, 系统的总电流为  $0$ 。

当  $\varepsilon \neq 0$  时, 电子的定向运动可看成两个过程:

电子在电场  $\varepsilon$  的作用下作加速运动;

电子由于碰撞而失去定向运动。

电子运动方程: 
$$F = m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -e \left( \varepsilon + \frac{1}{e} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right)$$

恒定外场下,  $\mathbf{B}=0$

$$k(t) - k(0) = -\frac{e\varepsilon t}{\hbar} \quad \therefore \delta k = -\frac{e\varepsilon t}{\hbar}$$

每个电子都应有相同的位移:  $\delta k$

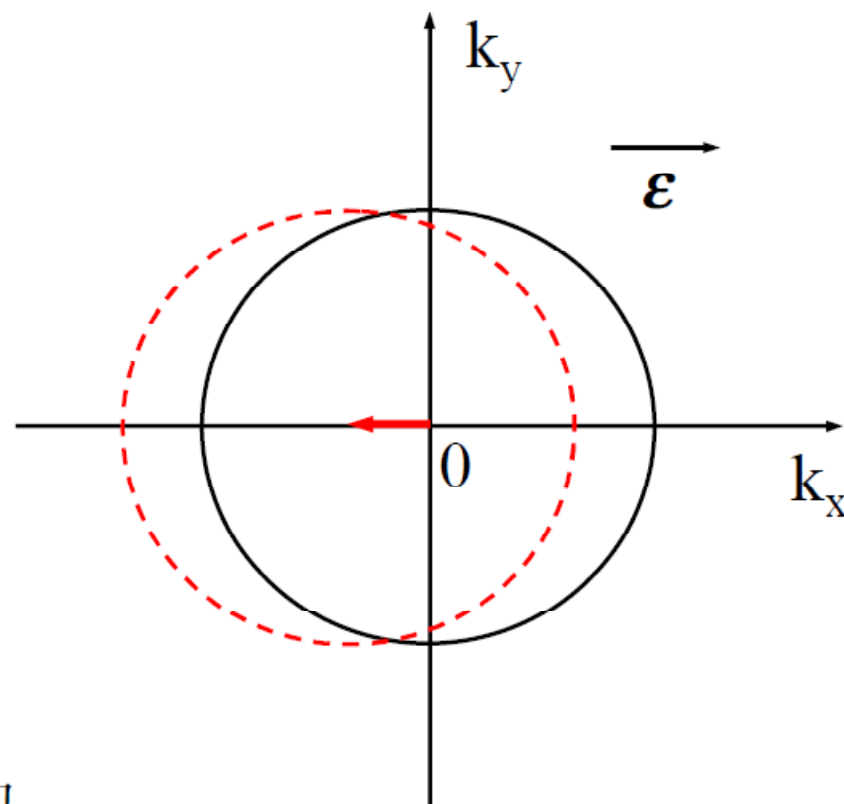
$\boldsymbol{\varepsilon} \neq 0$ 时，电子在电场的作用下沿电场的反方向作加速运动：

$$-e\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{d}{dt}(\hbar\mathbf{k})$$

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}$$

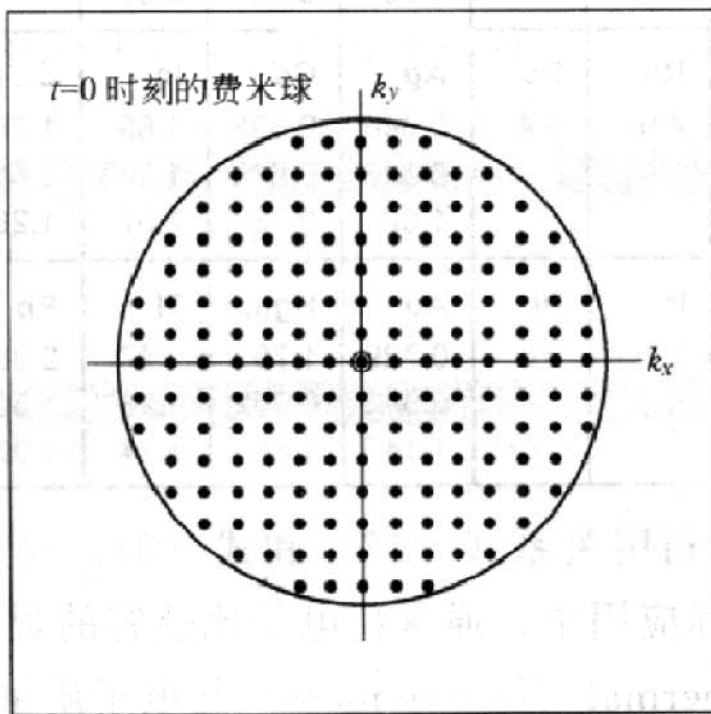
这表明，在电场作用下，整个电子分布将在  $\mathbf{k}$  空间沿  $\boldsymbol{\varepsilon}$  的

反方向移动。所以，费米球的球心将偏离原点位置，从而使原来对称的分布偏向一边，这样就有一部分电子对电流的贡献不能被抵消，而产生宏观电流。

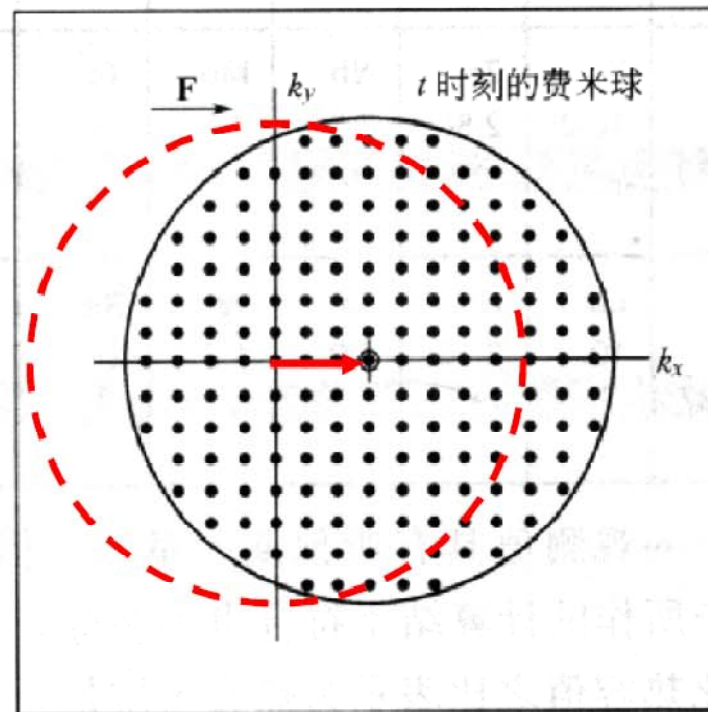


费米球应包含 $k$ 空间中电子气处于基态下所有被占据的电子轨道，无电场时，球体是对称的。加外电场后，球体整体位移。  
见Kittel 书p106

费米球是作为一个整体而发生位移，因为每一个电子都有相同的位移  $\delta k$ 。



(a)



(b)

每个电子的动量变化是相同的。

电子之间的碰撞以及电子声子、电子缺陷之间的碰撞使得移动的费米球在电场中维持稳态，如果碰撞间隔为  $\tau$ ，那么费米球在稳态下的位移为：

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \tau = -\frac{e\tau}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon}$$

所以电子的定向漂移速度为：

$$v = \hbar \Delta k / m = -\frac{e\tau}{m} \boldsymbol{\varepsilon}$$
$$j = nev = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

人们对电子电导可以提出**两种不同的解释**：一种看法认为，金属中的所有自由电子都参与了导电过程，而每个电子的漂移速度都比较小；另一种看法则认为，并非所有电子都参与了传输电流的过程，只有在费米面附近的电子才对金属的导电有贡献，但由于在费米面附近的电子具有很高的速度（ $V_F \sim 10^6$  m/s的数量级），所以，虽然参与导电的电子数少，其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。

---

**注意与电磁学推导结果的不同：**

$$\sigma = \frac{ne^2\bar{v}}{2m\nu} = \frac{ne^2\tau}{2m}$$

右图中 I 和 II 是关于  $k_y - k_z$  面对称的这两个区域的电子对电流的贡献**相互抵消**，只有在费米面附近未被补偿部分的电子才对传导电流有贡献，这部分电子所占的分数为

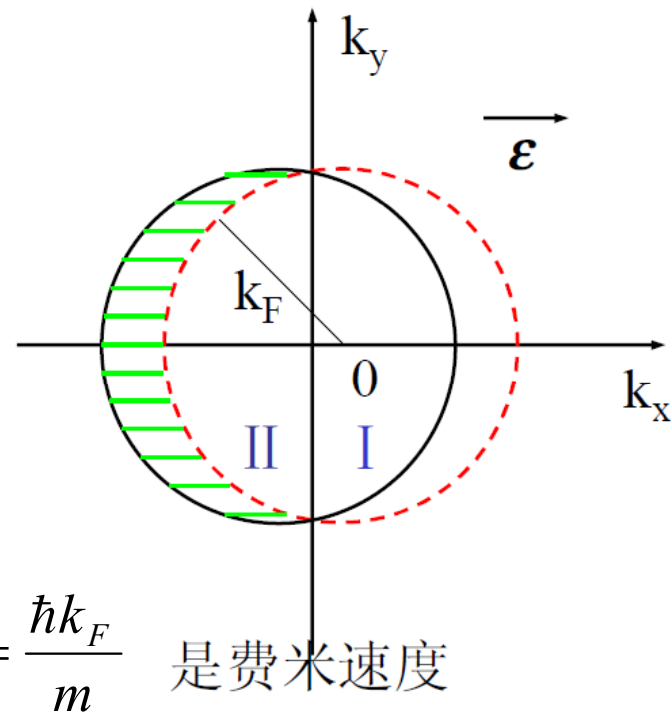
$$\frac{|\Delta k|}{k_F} = \left( \frac{e\varepsilon}{\hbar} \tau_F \right) \cdot \frac{1}{k_F} = \left( \frac{e\varepsilon}{m} \tau_F \right) \frac{1}{v_F}$$

这部分电子对电流的贡献为  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$  是费米速度

$$j = \left[ n \left( \frac{e\varepsilon}{m} \tau_F \right) \cdot \frac{1}{v_F} \right] \cdot e \cdot v_F = \frac{ne^2 \tau_F}{m} \cdot \varepsilon$$

例如：  $\varepsilon = 10^4 \text{ V/m}, \tau \approx 10^{-14} \text{ s}$  时  $\Delta k \approx 10^{-5} k_F$

只有费米面的电子参与贡献



$$\therefore \sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$$

根据这一模型，对传导电流有贡献的电子数目虽然少，但其运动速度很快，其结果与高浓度但低漂移速度的电子对电流的贡献相同。严格理论计算结果支持了这一种说法。这主要是由于Pauli不相容原理的结果。能量比  $E_F$  低得多的电子，其附近的状态仍被其他电子所占据，没有空状态来接纳它，因此，这些电子不能吸收电场的能量而跃迁到较高的能态，对电导作出贡献，能被电场激发的只有在费米面附近的一小部分电子。

在完全的经典模型中，电子的速度取平均热运动速度，现在取量子统计给出的费米速度作为平均速度，但仍用经典运动方程的做法称作准经典近似。



## 二. 金属的传导率 (半经典模型)

仍可借用经典公式讨论,

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e \bar{v} \bar{l}$$

但需引用:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) \quad \text{和} \quad E_F^0 = \frac{1}{2} m v_F^2$$

电子热导率:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot \bar{l} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3m} \tau_F \quad (\bar{l} = v_F \cdot \bar{\tau})$$

对于纯金属来说, 电子对热流的贡献与声子相比在所有温度下都是占主导地位的, 在非纯金属或无序合金中, 由于电子与杂质的碰撞使得平均自由程减小, 这时声子的贡献才与电子的贡献可以比拟。

### 三. Wiedemann-Franz 定律:

该定律的内容: **在不太低的温度下**, 金属的热导率与电导率之比正比于温度, 其比例常数的数值不依赖于具体的金属。在金属理论发展史上, 这个结果极其重要, 因为它支持了电子气作为电荷和能量载体的观点。量子自由电子论可以很好地解释它, 代入已经得到的公式, 有:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3m} \tau_F}{\frac{ne^2 \tau_F}{m}} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT$$

这是一个令人惊讶的结果, 它既不包含电子数目  $n$ , 也不包含电子质量  $m$ ,

其中 Lorentz number

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} (\text{watt-ohm} \cdot \text{deg}^{-2})$$
$$= 2.72 \times 10^{-13} (\text{erg/esu} \cdot \text{deg})^2$$

或：
$$L = 2.45 \times 10^{-8} \left( \frac{V}{K} \right)^2$$

---

一些金属Lorentz数的实验值[ $10^{-8}(\text{V/K})^2$ ]

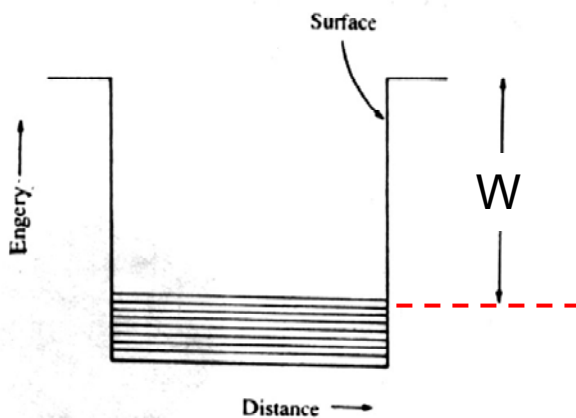
| T(°C) | Ag   | Au   | Cu   | Cd   | Ir   | Zn   | Pb   | Pt   | Sn   |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0     | 2.31 | 2.35 | 2.23 | 2.42 | 2.49 | 2.31 | 2.47 | 2.51 | 2.52 |
| 100   | 2.37 | 2.40 | 2.33 | 2.43 | 2.49 | 2.33 | 2.56 | 2.60 | 2.49 |

**实验表明：**Wiedemann-Franz 定律仅在  $T \gg T_D$  范围成立，而在中间温度和低温范围，实验上测得许多金属的  $L$  数值与温度有关，这是因为电导和热导中电子的弛豫过程往往是不同的，在电场作用下， $k$ 空间中的电子整体发生移动，同时电子被散射，两者达到平衡而产生一定电流。热导过程则不同，它可以没有电流，电子仍保持对称分布，只是相同数目的“热”和“冷”电子向相反方向输运，产生热流，所以上述两种情形，电子应有不同的弛豫时间。

## 4.5 金属的热电子发射和接触电势

- 一. 功函数
- 二. 热电子发射
- 三. 接触电势

参考：黄昆书6.2节p286-290  
Kittel 8版17.3.1; 17.3.2 节p336-337

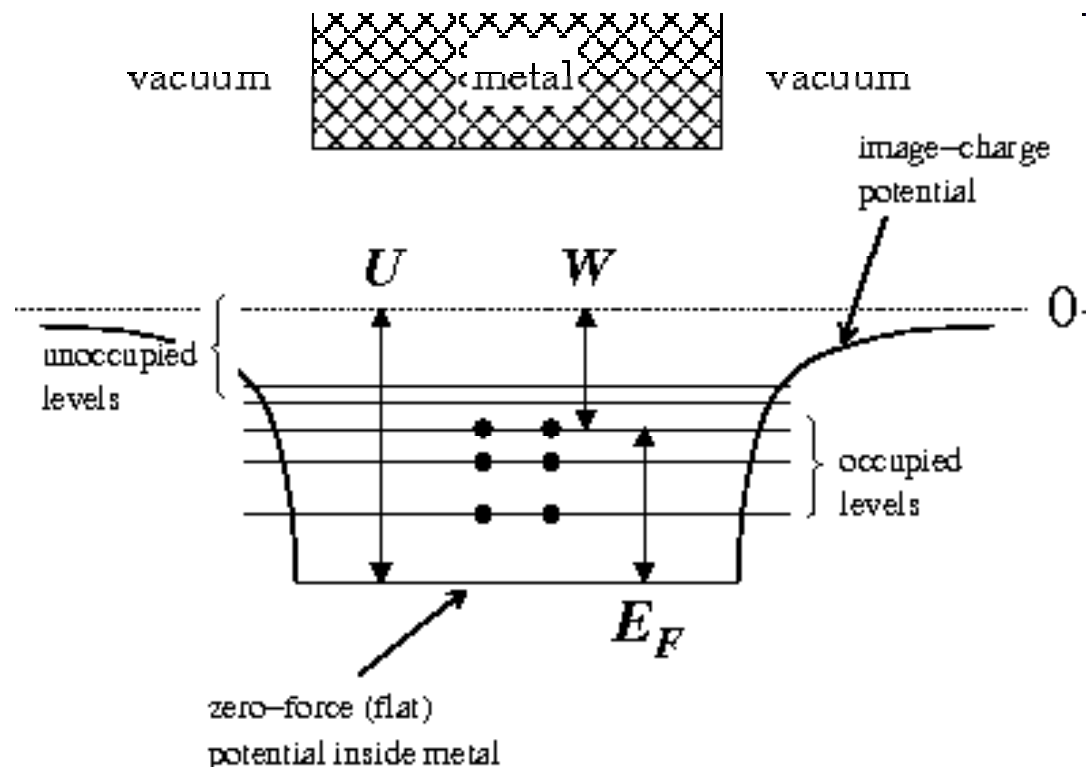


前面的讨论都是电子局限在金属形成的势阱内的情况，没有考虑电子脱离金属的情况，实际上，有限的能量足以使电子脱离金属。

## 一、功函数

对于一个金属的均匀表面，其功函数（一些文献中也称脱出功）定义为真空能级与费米能级之间的电子势能之差，也可以看作使一个电子脱离金属所需要的能量。

真空能级是指电子处在离开金属表面足够远的某一点上的静止能量。此时电子受到的静电力可以忽略（大约离开表面10nm 以上即可）。



## 功函数的详细说明：

在金属内部，自由电子受到正离子的吸引，由于各金属离子的吸引力相互抵消，电子所受的净合力为 0。但金属表面的电子由于有一部分离子的吸引力不能被抵消而受到净吸引力，阻止其逸出金属表面。如同在金属表面形成一个势垒一样。因此金属中的电子可以看成是处于深度为  $V_0$  势阱中的电子系统。

实际上有可能被激发而逸出金属的电子只是在费米能附近，因此，有  $W = V_0 - E_F$

其中  $V_0$  为真空能级，即电子跑到无穷远处所具有的势能， $V_0$  也可看成是势阱的深度；功函数  $W \sim$  几个 eV。

这是部分金属的功函数数值，单位是电子伏（eV）

电子功函数<sup>①</sup>

| 除钨的值由场发射获得之外,其他元素的值均通过光电发射得到。 |       |       | 除钨的值由场发射获得之外,其他元素的值均通过光电发射得到。 |       |       |      |
|-------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|------|
| 元 素                           | 表面晶面  | 功 函 数 | 元 素                           | 表面晶面  | 功 函 数 |      |
| Ag                            | (100) | 4.64  | Ge                            | (111) | 4.80  |      |
|                               | (110) | 4.52  |                               | Ni    | (100) | 5.22 |
|                               | (111) | 4.74  |                               |       | (110) | 5.04 |
| Cs                            | 多晶体   | 2.14  | W                             | (111) | 5.35  |      |
| Cu                            | (100) | 4.59  |                               | (100) | 4.63  |      |
|                               | (110) | 4.48  |                               | (110) | 5.25  |      |
|                               | (111) | 4.98  | (111)                         | 4.47  |       |      |

① 引自 H. D. Hagstrum.

该表摘自Kittel 书p337。请注意：不同表面的功函数数值不同。不同文献中给出的数值也稍有差别。



金属中的电子克服束缚跳出金属，根据其获得能量的方式可以区分为：

1. 高温导致的热电子发射；
2. 强电场导致的场致发射；
3. 光照导致的光致发射；
4. 电子撞击产生的次级电子发射；
5. 表面上的放热反应导致的外激发射，或更一般地说，表面上的力学作用（如摩擦或范性形变）或化学反应所导致的电子发射。

**前两种情形，可以完全在自由电子模型的范畴内得到解释**，其余的效应则相对复杂些，必须考虑电子和其它粒子的相互作用才可解释。

## 二、热电子发射：

实验表明，热电子发射的电流密度为

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad \text{Richardson-Dushman公式}$$

其中A为常数，W为功函数（或脱出功），即电子逸出金属所需克服的势垒。

根据实验数据作图可以得到一条直线，其斜率给出功函数：

$$\ln\left(\frac{j}{T^2}\right) \propto \frac{1}{T}$$

对于该实验规律，金属自由电子论可以给出合理的解释。

$T=0$  时，所有电子的能量都不会超过费米能级： $E_F^0$  没有电子可以脱离金属。

$T>0$  时，会有一些电子通过吸收热能获得高于  $V_0$  的能量，逸出金属表面。

现在从自由电子模型出发推出热电子发射电流密度与温度关系：

$$\because E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2, \therefore v(k) = \frac{\hbar k}{m}$$

根据 5.2 节中给出的分析，系统在波矢空间  $d^3k$  体积内的状态数为：

$$\rho(k) dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

各能级电子占有的几率应服从F-D公式：

$$f(k) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(k) - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{这里，化学势 } \mu \text{ 可取作 } E_F^0$$

因此，单位体积内电子运动速度在

$$v_x \rightarrow v_x + dv_x, v_y \rightarrow v_y + dv_y, v_z \rightarrow v_z + dv_z,$$

$$\text{区间内的电子数目应为： } dn = 2 \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 f(v) dv_x dv_y dv_z$$

设  $x$  方向垂直于金属表面，所以只有  $x$  方向上速度大于某一特定值（即动能大于特定值）的电子方可逸出金属表面，即：

$$\frac{1}{2} m v_x^2 > V_0 \approx E_F^0 + W \quad v_x \geq \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$$

而对  $y$  和  $z$  方向电子的速度没有要求，可以是任意值。

所以热电子发射电流密度的理论表达式应为：

$$j_x = -\int e v_x dn$$

要考虑单位时间内从金属内部可以到达金属表面的那部分电子，所以乘  $v_x$ 。

$$\begin{aligned} &= -\frac{2e}{8\pi^3} \int v_x f(\mathbf{v}) \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 dv_x dv_y dv_z \\ &= -\frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \cdot \frac{dv_x}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv^2 - E_F^0}{k_B T}\right) + 1} \end{aligned}$$

因为功函数的量级为几个eV，而一般温度下  $k_B T \sim \text{meV}$

所以上式可以得到简化：

$$\approx -\frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

于是得到:

(见后面详细说明)

$$j_x = -\frac{me(k_B T)^2}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{V_0 - E_F^0}{k_B T}\right) \quad (\text{见黄昆书p288})$$

$$\therefore j = AT^2 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad \text{—— Richardson—Dushman公式}$$

$$\text{其中} \quad A = -\frac{mek_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad W = V_0 - E_F^0$$

在上面的推导中, 用到两个积分公式:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

$$\int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \frac{k_B T}{m} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)$$

不同的金属有不同的功函数，由于热膨胀， $W$ 是温度的函数。

---

几种金属功函数的平均值 (eV)

---

| Li   | Na   | K    | Mg   | Al   | Cu   | Ag   | Au   | Pt   |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 2.48 | 2.28 | 2.22 | 3.67 | 4.20 | 4.45 | 4.46 | 4.89 | 5.36 |

---

注意，改表数值与前表相比稍有不同。

详细求解：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \quad \text{令：} \quad \xi = \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} v_y$$

$$= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d\xi$$

利用积分公式： $\int_0^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$

$$= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

同理，有：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$



$$\begin{aligned}
 j_x &= -\frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \cdot \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right) \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T}\right) \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \cdot v_x dv_x \\
 &= -\frac{m^2 e k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T}\right) \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \cdot v_x dv_x
 \end{aligned}$$

其中：  $\int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \cdot v_x dv_x = \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \cdot \frac{1}{2} dv_x^2$

利用公式：  $\int e^{au} du = \frac{e^{au}}{a} + c$

$$= \frac{1}{2} \frac{\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)}{-\frac{m}{2k_B T}} \Bigg|_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} = \frac{k_B T}{m} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)$$

(代入  $\infty$  时该式为零)

于是，得到了前面结果。

### 三、接触电势

当两块不同金属 **A** 和 **B** 相接触或用导线相连接时，这两块金属就会同时带电，而具有不同的电势  $V_A$  和  $V_B$ ，这种电势称为接触电势。黄昆书p289 图表示出这种情况：

自由电子论可以很好地解释接触电势的形成。

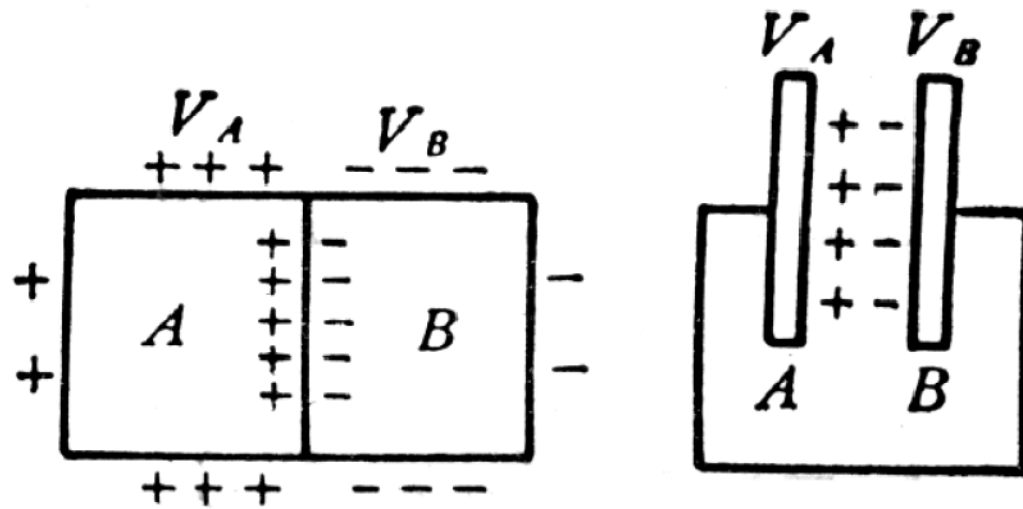


图 6-10 接触电势

定性解释:

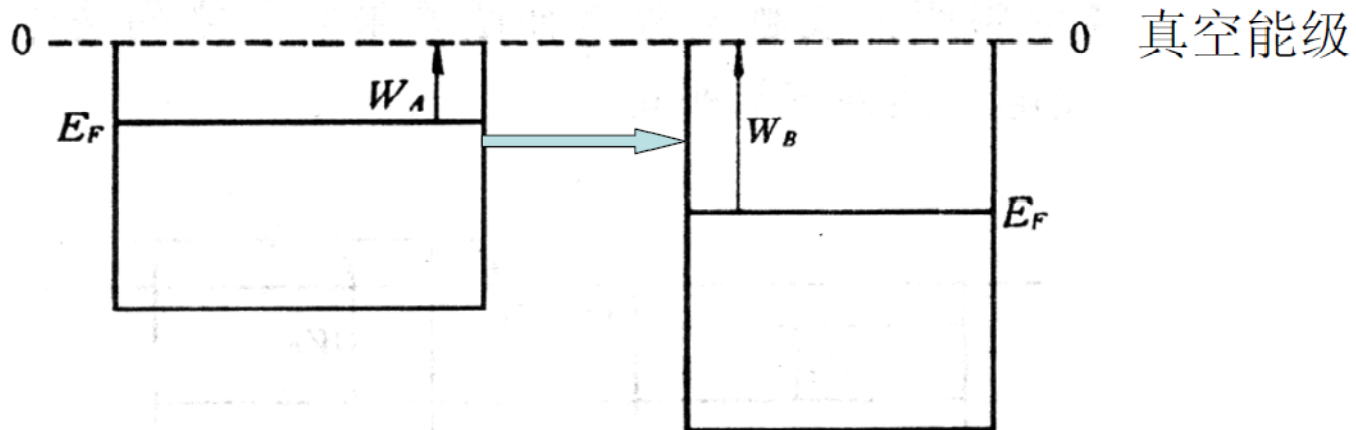
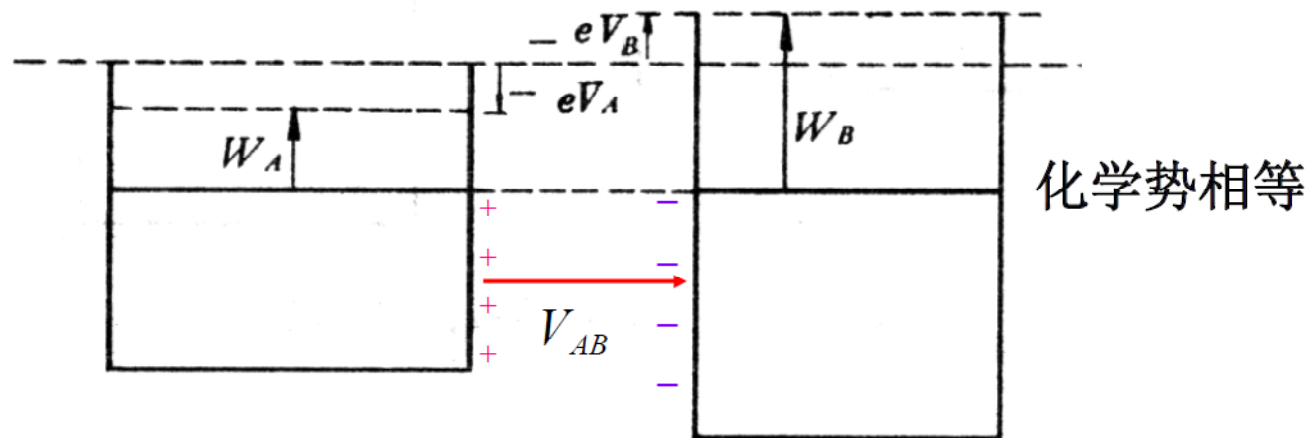


图 6-11 金属的能级图和功函数



见黄昆书p289-290 图 6-12 接触电势差和功函数

用两金属的真空能级作参考，设 $W_A < W_B$ ，则 $(E_F)_A > (E_F)_B$ 。当两金属接触后，电子将从化学势高的金属A流向化学势低的金属B，从而导致金属A带正电，金属B带负电。于是在两金属的界面处附加了一个静电场，以阻止电子继续从A流向B。

电子在金属A中的静电势能为 $-eV_A < 0$ ，使其能级图下降；电子在金属B中的电势能 $-eV_B > 0$ ，能级图上升。当两金属的费米能相等时，电子停止从A流向B。金属A的能级图下降 $eV_A$ ，而金属B的能级图上升 $-eV_B$ ，使得两金属的化学势相等，电子停止流动。这时两金属的接触电势差为：

$$V_{AB} = V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A)$$

## 4.6 金属的交流电导率和光学性质

- 一. 交流电导率
- 二. 金属的介电系数
- 三. 金属的光学性质
- 四. 等离子振荡和等离子激元 ( Plasmon )

参考：阎守胜《固体物理基础》1.5 节  
Kittel 8 版 14.1; 14.2 节 p269-276  
黄昆书 11.3 节 p522

5.4 节中讨论了稳恒电流下的电导率，现在考虑金属在交变电场时的电导性能，即将看到，它与金属的光学性质密切相关，这里的“光学”一词包含了电磁波的整个频率范围，并不仅仅限于可见光范围。除此外我们还将讨论金属中的元激发：等离子激元。

## 一. 金属的交流电导率:

仍从电子在电场作用下的准经典运动方程出发:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m\mathbf{v}}{\tau}$$

外加电场为交流电场时:  $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t}$

相应的**电子漂移速度**为:  $\vec{v}_d = \vec{v}_{d0} e^{-i\omega t}$

代入方程后, 有:  $-i\omega m \vec{v}_d = -e\vec{E} - \frac{m\vec{v}_d}{\tau}$

$$\vec{v}_d = \frac{-e\vec{E}\tau}{m(1 - i\omega\tau)}$$

所以:  $J = -nev_d = \frac{ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} \vec{E}$

所以交变电场作用下电导率成为复数：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1-i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} = \sigma' + i\sigma''$$

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

其中  $\sigma_0$  是直流电导率。以上推导见阎守胜书 p22

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

实数部分体现了与电压同位相的电流，也就是产生焦耳热的那个电流，而虚部则体现的是与电压有  $\pi/2$  位相差的电流，也就是感应电流。

低频范围： $\omega\tau \ll 1, \sigma'' \ll \sigma'$  金属中的电子基本表现为电阻特性，由于  $\tau \sim 10^{-14}\text{s}$ ，所以这个频率范围包括了直到远红外区的全部频率。

高频范围： $\sigma' \ll \sigma''$ ，即在可见光和紫外区域，电子基本表现为电感性，即不从场吸收能量，也不出现焦耳热。

上面推导中叙述不够严格，应修正为：

沿  $x$  方向传播、并在  $y$  方向偏振的电磁横波，其电场可以表

示为：
$$\vec{E}_y = E_0 \exp[i(qx - \omega t)]$$

运动方程的稳态解为：

$$\vec{v}_y = -\frac{e\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \vec{E}_y$$

电流密度 
$$\vec{j}_y = n(-e)\vec{v}_y$$

$$\therefore \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \sigma' + i\sigma''$$

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$



## 二. 金属的介电系数:

我们再从另外的观点来讨论电子的这个频率特性:

从马克斯韦方程出发:  $\nabla \times \vec{H} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j}$

其中右边第一项表示与离子实极化有关的位移电流, 对于

金属离子可以认为:  $\epsilon_r = 1$

第二项为传导电子的位移电流, 现将两部分归纳在一起:

对于交变电场:  $\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{\sigma}{-i\omega} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \therefore \nabla \times \vec{H} = \left( \epsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega} \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

故相对介电常数为:  $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \left( 1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right)$   $\epsilon$

将上面求出的交流电导率代入该式, 有:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' = \left( 1 - \frac{\sigma_0 \tau}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right) + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

电子气的介电函数  $\epsilon_r(\omega, k)$  以及它对频率和波矢的依赖性，对金属的性质有着显著的影响，先讨论电磁波在金属中的传播——光学性质（三），再讨论  $\epsilon_r(\omega, 0)$  极限下，自由电子的集体激发——体积及表面等离子体（四）。

附录：介电函数的定义：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}}$$

$\epsilon_r$  叫相对介电常数， $\rho_{\text{ext}}$  是外加电荷密度。

### 三. 金属的光学性质:

和第三章的情形一样, 我们写出金属介质的相关参数:

复数折射率:  $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_r} = n + ik$ ,  $n$ 是通常的折射率,  $k$ 是消光系数,

光学实验中, 通常直接测量的是反射率 $R$ 和吸收系数 $\alpha$

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \\ \alpha = \frac{2\omega}{c} k \end{array} \right.$$

这里 $c$ 是真空中光速。

这两个公式反映了金属在整个频率范围内的性质, 我们可以通过在不同频段中的表现来理解金属的光学性质。

引入一个参量  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$  称之为等离子体频率

$$\epsilon_r = \left( 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

在低频段,  $\omega\tau \ll 1$ ,  $\sigma' \ll \sigma'' \approx \sigma_0$

$$\epsilon_r \approx i\epsilon_r'', \quad |n| \approx |k| = \left( \frac{\epsilon_r''}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{\sigma_0}{2\epsilon_0\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

吸收系数的倒数是电磁波在介质中的穿透深度:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \left( \frac{\epsilon_0 c^2}{2\sigma_0 \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Cu; } \omega = 10^7 \text{ s}^{-1}, \\ \delta = 100 \mu\text{m}$$

频率较高的电磁波只能贯穿到表面下很小的距离。

由于介电常数的虚部与电磁波的吸收有关,因此这一频段被称为吸收区. 这一区域由直流一直延伸到远红外.

**高频区:**  $1 \ll \omega\tau$  此区包括可见光和紫外区,

$$\epsilon_r \text{ 可简化为实数值 } \epsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

高频区又可分为两区:

$\omega < \omega_p, \epsilon_r < 0$       $n = 0, R = 1$      电磁波不能在金属中传播

完全被金属表面反射, 即金属呈现有光泽。

反射区

$\omega_p < \omega, 0 < \epsilon_r$       $k = 0, \alpha \approx 0, 0 < R < 1$

金属对于频率大于  $\omega_p$  的电磁波是透明的, 与无吸收的透明介质如玻璃相像,  $\omega_p$  是电磁波能否在金属中传播的临界频率, 相应的临界波长是:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$$

透明区

$\omega = \omega_p$  时, 反射率  $R$  垂直下降, 这是一个重要的参数, 也称作等离子体反射限, **其数值与电子密度成正比。**

理论色散关系见下图，从中可以明显的看出三个不同的区域

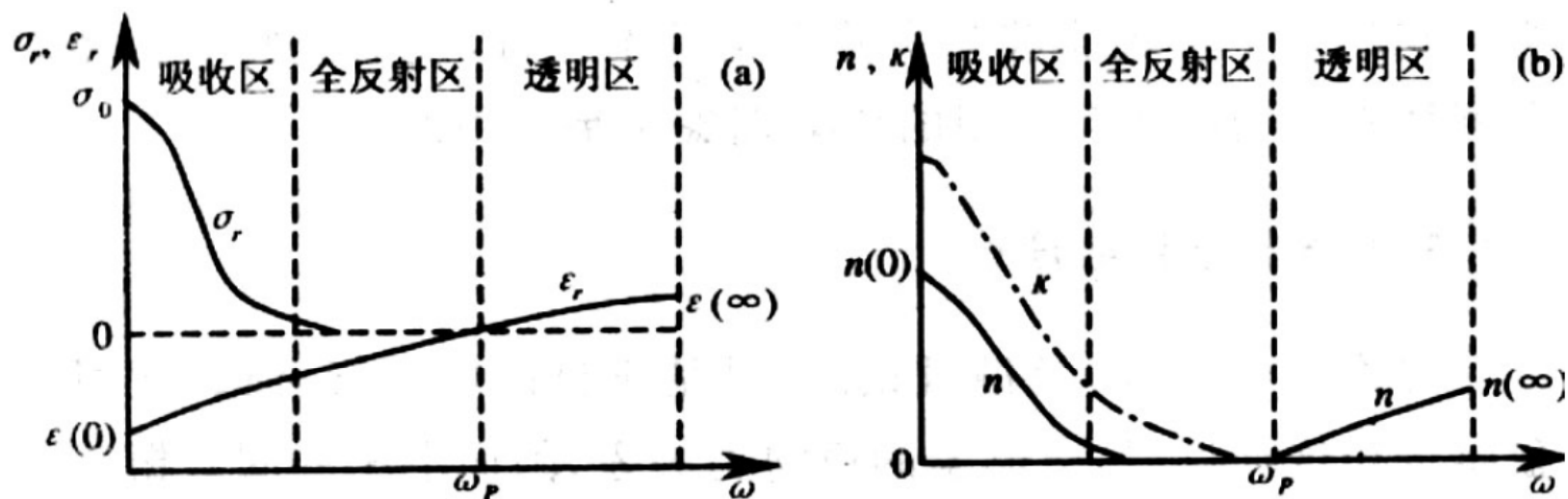
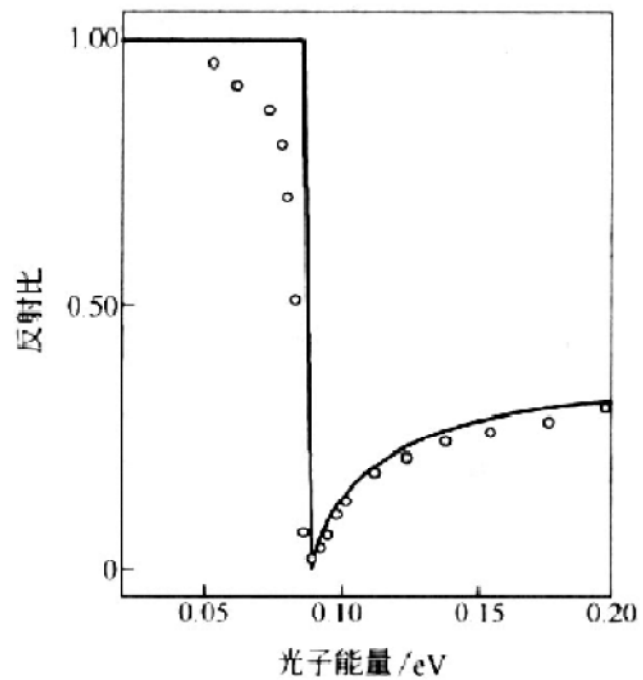


图 1.4  $\sigma_r(\omega)$ 、 $\epsilon_r(\omega)$ 、 $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ 的理论色散曲线

取自方容川：固体光谱学p16

表 1 碱金属紫外透射极限 (单位 Å)

|                   | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| $\lambda_p$ (计算值) | 1550 | 2090 | 2870 | 3220 | 3620 |
| $\lambda_p$ (观测值) | 1550 | 2100 | 3150 | 3400 | —    |



以上见Kittel 书8版 p273

图 3 铯化铟的反射比, 样品中  $n = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。引自 J. N. Hodgson。

**附录：** Kittel 书中的推导：电子气的长波长介电响应可由自由电子在电场

中的运动方程给出： $m \frac{d^2x}{dt^2} = -eE$

交变电场作用下： $-\omega^2 mx = -eE \longrightarrow x = \frac{eE}{m\omega^2}$

极化强度（单位体积的偶极矩）为： $P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E$

根据定义： $\epsilon_r(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$

于是给出了金属的介电函数表达式： $\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

其中  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$

和前面给出的结果是一致的。其频率关系图见下页。

摘自Kittel 书p270-272



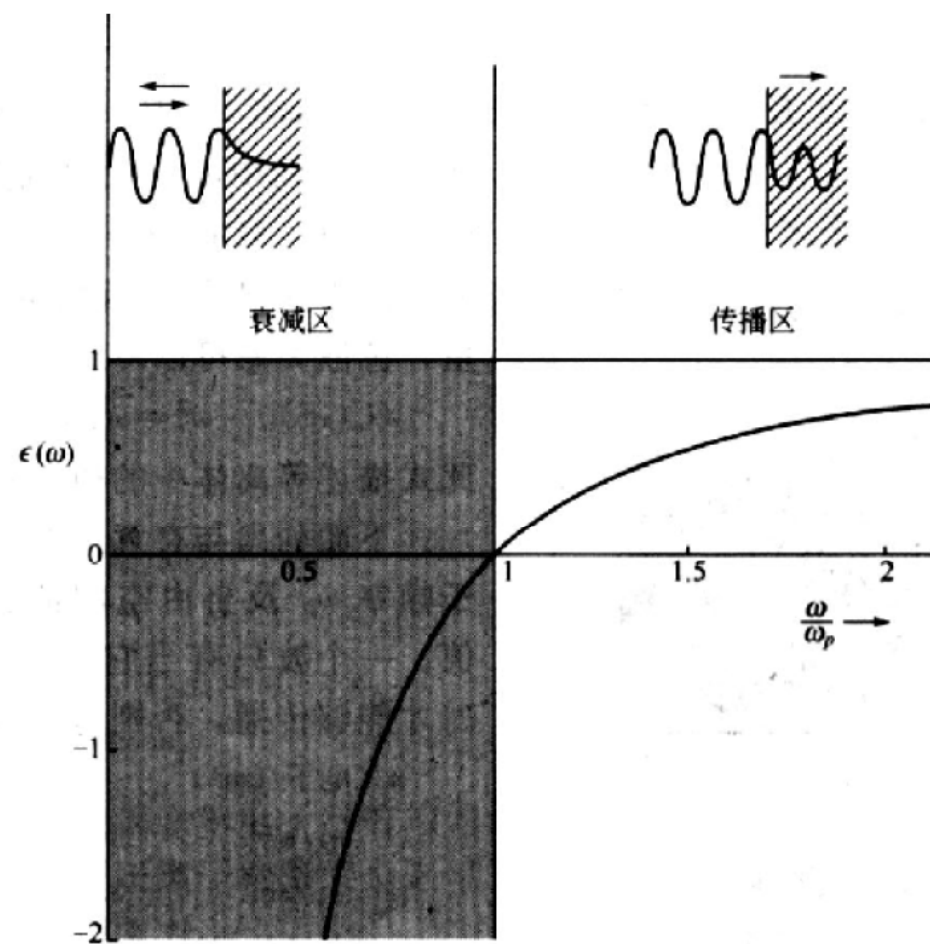


图1 自由电子气的介电函数 $\epsilon(\omega)$ 对频率的关系曲线，以等离子体频率 $\omega_p$ 为单位。只有 $\epsilon$ 为正值时，电磁波才可以传播；当 $\epsilon$ 为负时，电磁波由介质全反射。

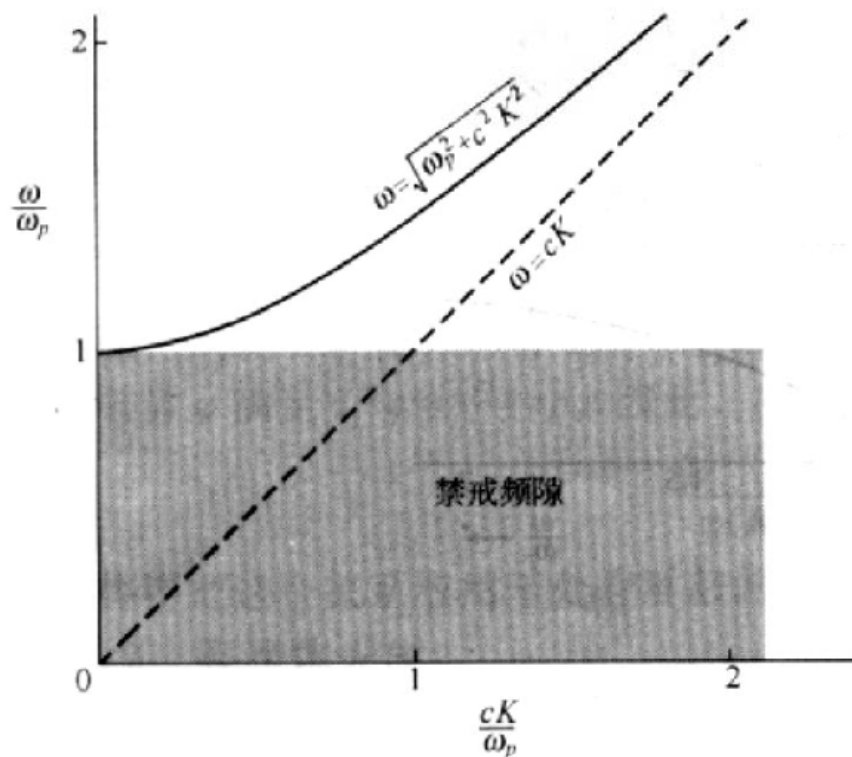


图2 等离子体中横电磁波的色散关系。群速  $v_g = d\omega/dK$  等于色散曲线的斜率。虽然介电函数之值是在 0 与 1 之间，但群速总是小于真空中的光速。

下表列出与有意义的电子浓度相应的等离子体频率以及自由空间的波长数值，一个波只有当他的自由空间波长小于  $\lambda_p$  时才能够在金属中传播。

|                             |                      |                      |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| $n/(\text{电子}/\text{cm}^3)$ | $10^{22}$            | $10^{18}$            |
| $\omega_p/\text{s}^{-1}$    | $5.7 \times 10^{15}$ | $5.7 \times 10^{13}$ |
| $\lambda_p/\text{cm}$       | $3.3 \times 10^{-5}$ | $3.3 \times 10^{-3}$ |
| $n/(\text{电子}/\text{cm}^3)$ | $10^{11}$            | $10^{10}$            |
| $\omega_p/\text{s}^{-1}$    | $5.7 \times 10^{11}$ | $5.7 \times 10^9$    |
| $\lambda_p/\text{cm}$       | 0.33                 | 33                   |

## 四. 等离子振荡和等离子激元 ( Plasmon )

等离(子)体 ( Plasma ) 是由密度相当高的正、负电荷所组成的气体, 其中正、负带电粒子数目几乎相等, 且至少有一种电荷是可以迁移的。如果我们把金属中的价电子看成是均匀正电荷背景中运动的电子气体, 这实际上也是一种等离子体。

由于交变电场的干扰或热的起伏, 金属中的电子密度分布并不是均匀的, 设想在某一区域电子密度低于平均值, 这样便形成局部的正电荷过剩, 由于库仑引力作用, 会把紧邻的电子吸引到该区域, 但是被吸引的电子由于获得了附加的动量, 又会使该区域聚集过多的负电荷, 而电子之间的排斥作用又会使电子再度离开该区域, 从而形成了价电子相对于正电荷背景的密度起伏振荡。由于库仑势是长程作用, 这种局部的电子密度振荡将形成整个电子系统的纵向集体振荡, 并以密度起伏波的形式表现出来。

不难看出, 这与导电气体中的等离子振荡相似, 故称为金属中的等离子振荡。

二者也是有区别的，**金属是低温等离子体**，而气体放电是高温等离子体，金属中正、负电荷密度约为  $10^{29} \text{ m}^{-3}$ ，**粒子间的相互作用很强，是一个量子系统**，而放电气体中，电荷密度要低若千个数量级，粒子间相互作用很弱，是经典系统。

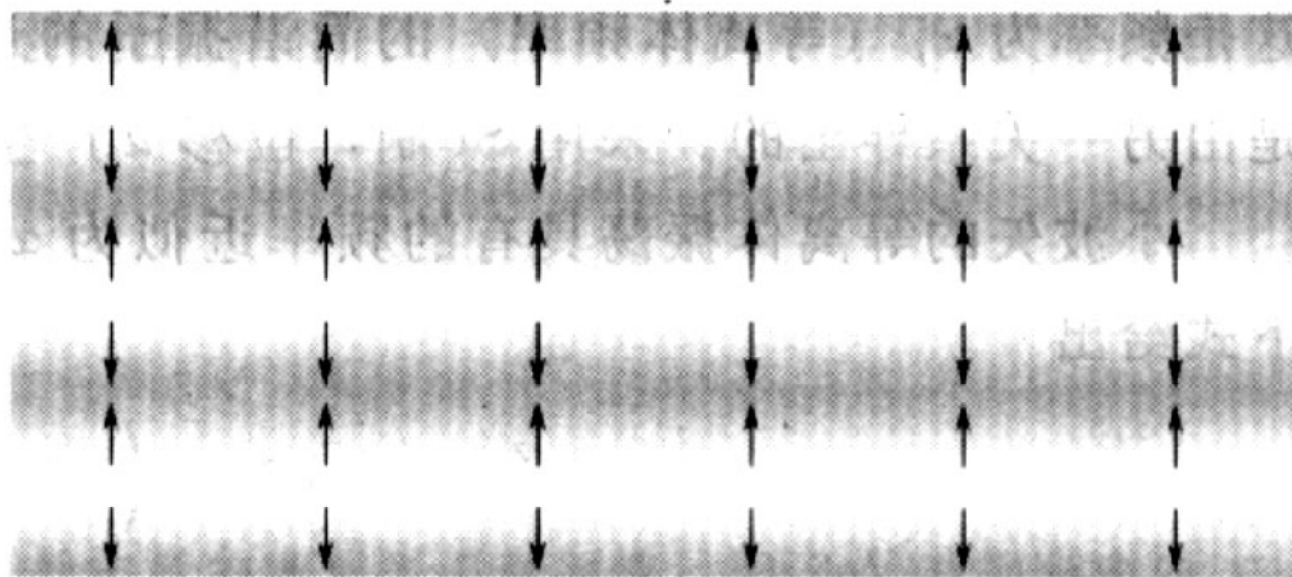


图 4 等离子体振荡。图示箭头表示电子位移的方向

金属中的等离子体振荡是传导电子气的一个纵向集体激发，  
等离子子（**Plasmon**，俗称**等离子激元**）是等离子体振荡的能量量子。

当电子穿越金属薄膜，或在金属表面反射时，可以激发一个等离子子，电子电荷与等离子体振荡的静电场起伏耦合，反射或透射的电子将发生能量损失，其大小等于等离子子能量的整数倍。

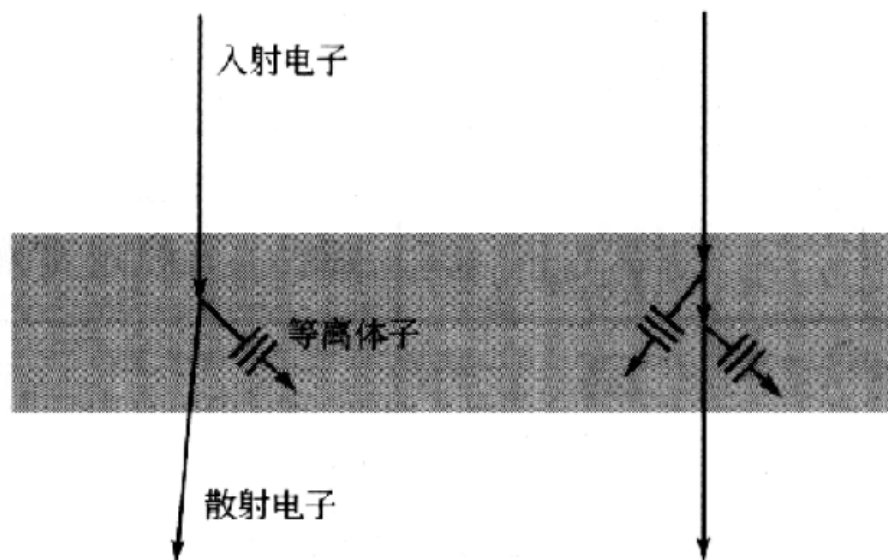
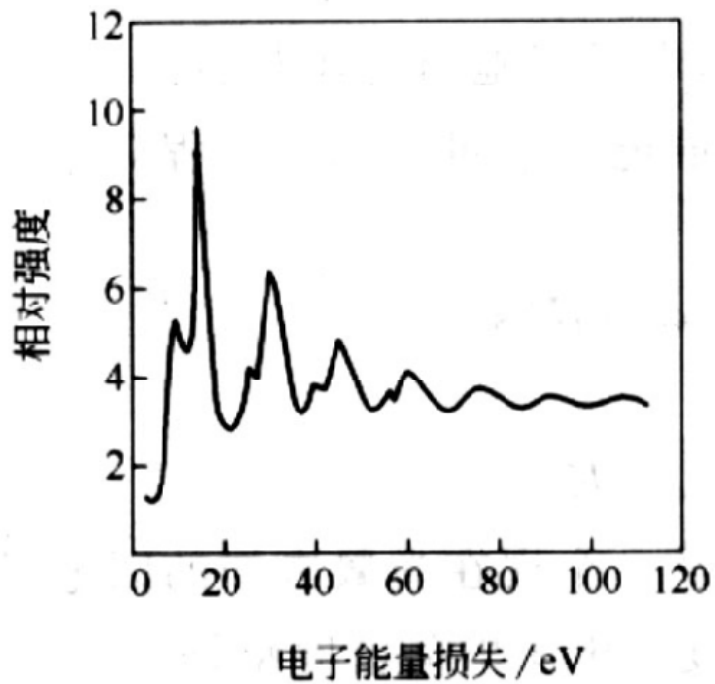
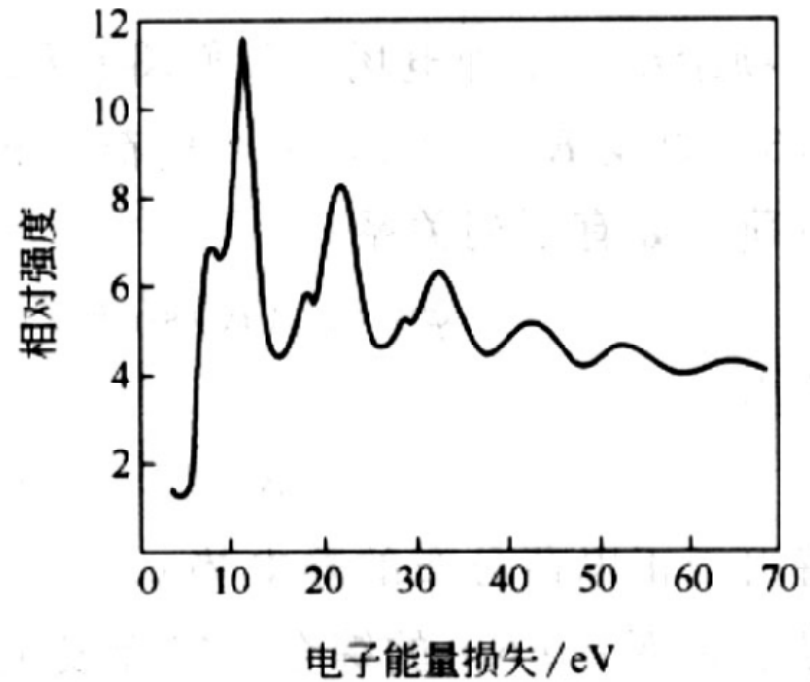


图6 在金属膜中借助电子的非弹性散射产生的等离子子。入射电子能量通常为  $1 \sim 10\text{eV}$ ；等离子子能量数量级为  $10\text{eV}$ 。图中还示出了产生两个等离子子的事例。

?



(a)

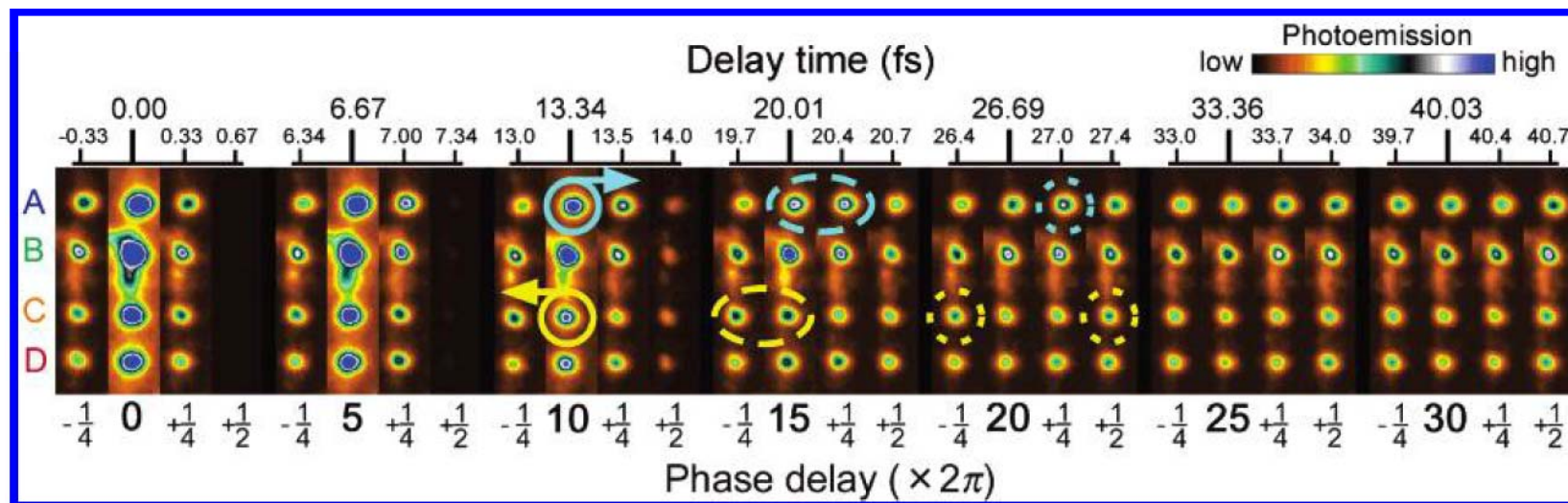
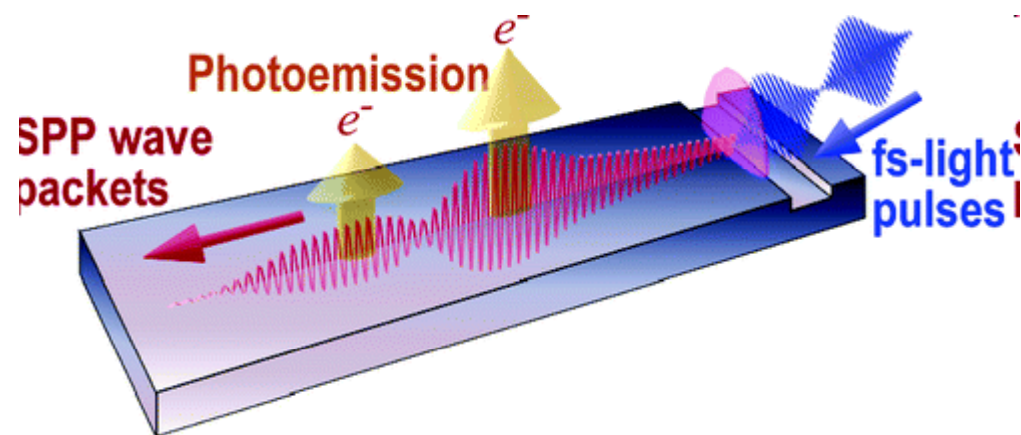


(b)

由金属膜反射的电子的能量损失谱 a: Al; b: Mg 电子初始能量2020eV, 铝中观察到12个损耗峰, 由10.3和15.3eV处出现的损耗所组合而成, 前一个是表面等离子激元引起, 后一个是体积等离子激元引起。镁中观察到10个损耗峰, 由7.1eV的表面等离子激元和10.6eV的体积等离子激元组合而成。

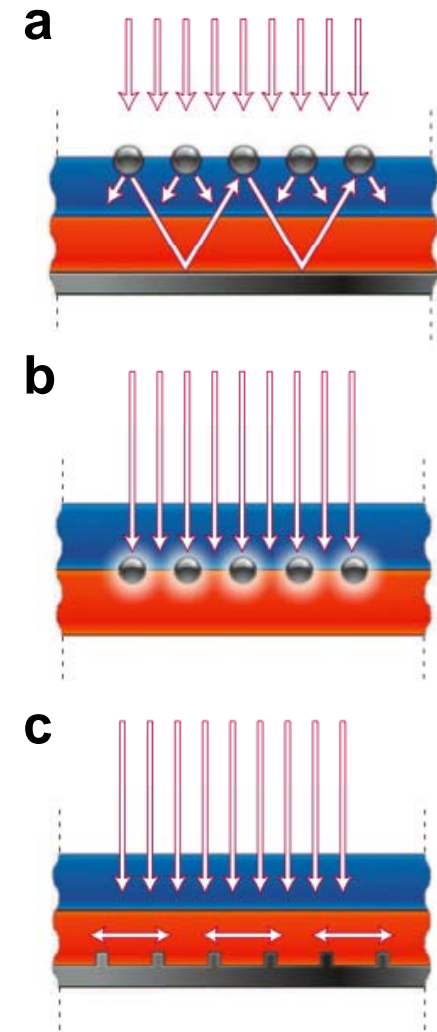
见Kittel 书p275

# 光激发表面等离子激元



# Plasmonics in solar cell

- a. subwavelength scattering elements -- couple and trap freely propagating plane waves and fold the light into a thin absorber layer
- b. subwavelength antennas -- plasmonic near-field is coupled to semiconductor increasing its effective absorption cross-section.
- c. couple light into SPP (surface plasmon polariton) modes on the interface





① 附录：阎守胜书中的分析： p22-26

自由电子交流导电模型一个重要应用是解释了电磁波在金属中的行为。

实际上，前面的讨论中有一个蕴含的假定，即每个电子所受的电场力是相同的，没有考虑交变电场在空间的变化。

为了讨论电磁波在金属中的传播，我们考虑交变电场在空间变化缓慢的情况，即波长远大于电子的平均自由程。此时有：

$$\vec{J}(\vec{r}, \omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\vec{r}, \omega)$$

上式表示在  $\mathbf{r}$  处的电流密度完全取决于该处的电场强度。

这是因为到达  $\mathbf{r}$  处的电子经受的最后一次碰撞，发生在距离  $\mathbf{r}$  大约  $\ell$  远处，在电子的平均自由程  $\ell$  远小于电磁波波长  $\lambda$  时近似成立，在这个范围内，电场近似等于  $\mathbf{r}$  处的电场。

因此在  $\ell \ll \lambda$  条件下，从Maxwell方程组可导出自由电子气波动方程：

$$\textcircled{2} \quad \nabla^2 \bar{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} = 0$$

对于单色波解

$$\bar{E} = \bar{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

代入波动方程后给出

$$k^2 = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 + i \mu_0 \sigma \omega = \mu_0 \omega^2 \left( \epsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega} \right)$$

③

与不导电介质情形  $k^2 = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2$  相比

自由电子气有复介电常数:  $\epsilon = \epsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega}$

相对介电常数:

$$\begin{aligned}\epsilon_r &\equiv \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} = 1 + i \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{1}{\epsilon_0 \omega} \\ &= 1 - \frac{\sigma_0 \tau}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}\end{aligned}$$

引入参数:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$$

④

$\omega_p$ 称为等离子体频率（Plasma frequency），它相应于自由电子气相对于正电荷背景的集体振荡频率。

因此，1.4.12式可写为：

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

对于高频区域 $\omega\tau \gg 1$ ，上式的一级近似为：

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

当 $\omega < \omega_p$ ， $\epsilon_r$ 取负值，对应于衰减波，即电磁波无法传播。当 $\omega > \omega_p$ ， $\epsilon_r$ 取正值，对应于电磁波可以传播的波段。当然，这样讨论的前提是高频假设成立，即 $\omega$ 在 $\omega_p$ 附近的范围内。

⑤

从 $\tau$ 的计算，我们可以根据计算 $\omega_p \tau$ 的值为：

$$\omega_p \tau = 1.6 \times 10^2 \left( \frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{1}{\rho} \right)$$

对于碱金属，实验确定电磁波透过区在紫外波段。我们可以计算等离子体振荡频率为：

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11.4 \times \left( \frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz}$$

or

$$\lambda_p = \frac{c}{f_p} = 0.26 \times \left( \frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^2 \text{ nm}$$

⑥

对于电子密度存在一个振荡解，我们可电子密度对时间的依赖考虑为 $e^{-i\omega t}$ 形式。由电荷密度和电流密度的连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

得

$$\nabla \cdot \vec{J} = i\omega\rho(\omega)$$

由Gauss定律

$$\nabla \cdot \vec{E}(\omega) = \rho(\omega) / \epsilon_0$$

结合(1.4.6),  $\vec{J}(\vec{r}, \omega) = \sigma\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ 得

$$1 + i \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} = 1$$

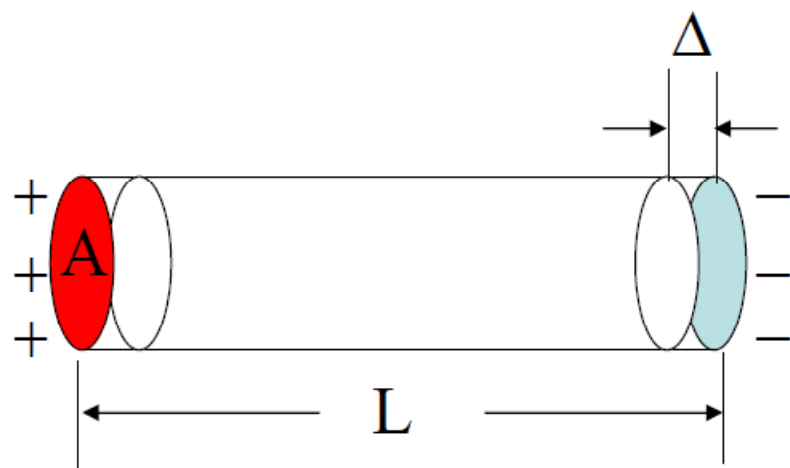
这就是电子密度振荡发生的条件

⑦

对于自由电子气的等离子振荡，我们也可以作一个更为直观的处理。考虑在一个长度为 $L$ ，截面积为 $A$ 的圆柱体，其中电子气相对于正离子背景整体移动 $\Delta$ 距离，如下图所示。相应的产生电偶极矩为：

$$P = -ne\Delta AL$$

体系的电中性条件要求： $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = 0$



⑧ 因此位移电子所感受到的电场为：
$$\bar{E} = -\frac{\bar{P}}{\epsilon_0} = \frac{ne\Delta}{\epsilon_0}$$

一个电子的运动方程为：
$$m \frac{d^2\Delta}{dt^2} = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} \Delta$$

方程的解就是沿纵向的电荷密度振荡，特征频率就是 $\omega_p$ 。

$\epsilon_r$ 可简写为：
$$\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

$\epsilon_1$ 和 $\epsilon_2$ 为复介电常数的实部和虚部。

同样，我们可以得出复折射率：

$$n_c = \frac{c}{v} = \frac{(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}}{\omega/k} = \left( \frac{\epsilon_0 + i\sigma/\omega}{\epsilon_0} \right)^{1/2}$$

$$n_c^2 = \epsilon_r$$



⑨

复折射率同样可以写为实部和虚部之和，实部就是通常的折射率，虚部被称为消光系数：

$$n_c = n_1 + in_2$$

$k$ 可以被写为：

$$k = \frac{\omega}{c}(n_1 + in_2)$$

假定电磁波沿垂直于金属表面的 $z$ 方向传播，则有：

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i\omega \left(\frac{n_1}{c}z - t\right)} e^{-\frac{n_2 \omega}{c}z}$$

由上式可见，振幅随传播距离衰减。

而对于光强则有：

$$I = |E|^2 = |E_0|^2 e^{-\frac{2n_2 \omega}{c}z} = I_0 e^{-\frac{2n_2 \omega}{c}z}$$

$$I_0 = I|_{z=0}$$

⑩

比较吸收系数的定义：

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot z}$$

我们有：

$$\alpha = \frac{2n_2\omega}{c}$$

## 4.7 Hall效应和磁致电阻:

磁场中的金属，有很多奇特的现象，先看霍尔效应。

**Hall效应:** 将一通电的导体放在磁场中，若磁场方向与电流方向垂直，那么，在第三个方向上会产生电位差，这种现象称为Hall效应。我们用自由电子论做初步解释。

E.H.Hall在1879年试图确定磁场对载流导线的作用到底作用于导线上还是（按照现代的说法）作用在导线内的电子上面。“if the current of electricity in a fixed conductor is itself attracted by a magnet, the current should be drawn to one side of the wire, and therefore the resistance experienced should be increased”。Hall没有测出额外的电阻——磁致电阻，但是“The magnet may tend to deflect the current without being able to do so. It is evident that in this case there would exist a state of stress in the conductor, the electricity pressing, as it were, toward one side of the wire”

“State of stress”，就是我们现在所熟知的横向电势差（Hall电压，Hall voltage）

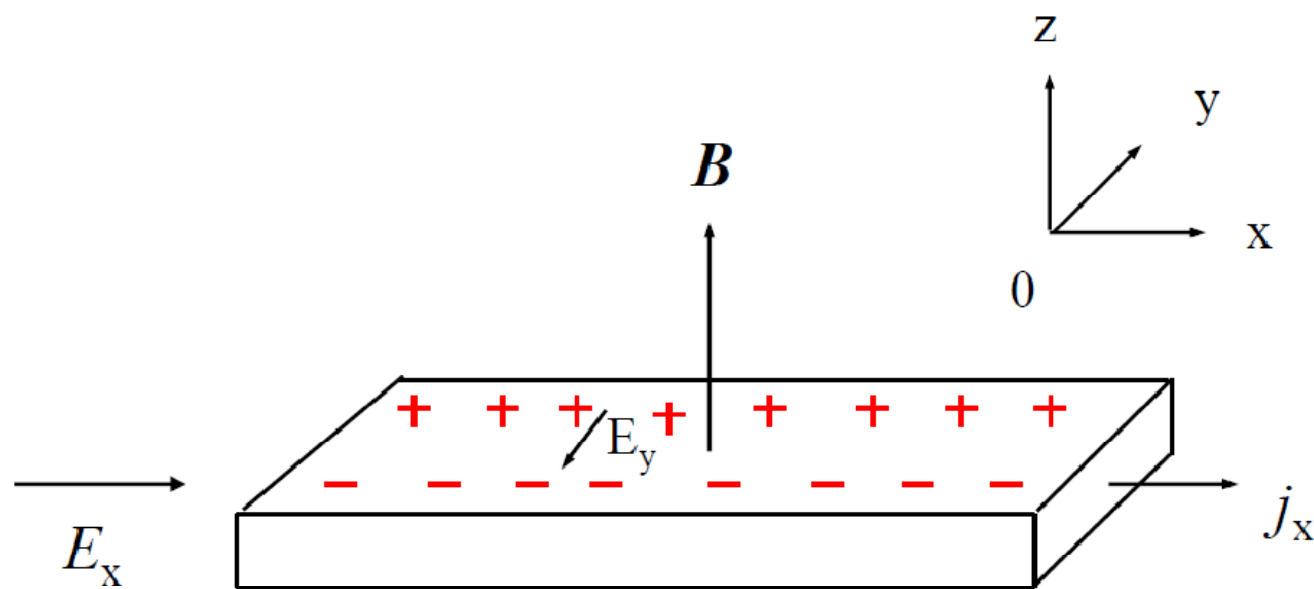
在如下图所示配置下，导体中电荷  $e$  受的洛伦兹力：

$$f = e(\vec{E}_y + \vec{v} \times \vec{B})$$

稳定时， $F=0$

$$e(\vec{E}_y + \vec{v} \times \vec{B}) = 0$$

$$\vec{E}_y = -\vec{v} \times \vec{B}$$



$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x}$$

依赖于磁场**B**，被称为磁致电阻（magnetoresistance）。这一效应是现在硬盘读出头的基础。

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

霍尔系数（Hall coefficient）。对于正电荷和负电荷，Hall系数符号不同。因此，Hall系数成为测定载流子类型和浓度的标准方法。

在电场和磁场同时存在时，单电子满足的准经典运动方程

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = -e(\bar{E} + \bar{v} \times \bar{B}) - \frac{\bar{p}}{\tau} \quad \bar{p} = m\bar{v}$$

在稳态情况下， $\frac{d\bar{p}}{dt} = 0$ ，在前述的配置下， $J = -nev$   
上式可写作：

$$\sigma_0 \bar{E}_x = \bar{j}_x + \omega_c \tau \cdot \bar{j}_y$$

$$\sigma_0 \bar{E}_y = -\omega_c \tau \cdot \bar{j}_x + \bar{j}_y$$

其中， $\omega_c$ 为电子在磁场中的回旋频率： $\omega_c = \frac{eB}{m}$

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.3.9)$$

表明Hall系数取决于自由电子气的密度，这一点很容易验证。一些金属的霍耳系数。对于一价碱金属，理论值与实验值符合较好；一价贵金属，符合稍差；二、三价金属，数值相差较远，有的甚至符号都不同，这是自由电子气模型所无法解释的。

对于稳态情况， $J_y=0$

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x} = \frac{E_x}{\sigma_0 E_x} = \frac{1}{\sigma_0} \quad (1.3.10)$$

这意味自由电子气，电流并没有因为存在磁场而变化，即磁致电阻为0。但是，对大多数实际金属，磁阻尽管很小，但不为0。

载流子浓度越低，Hall系数就越大，Hall效应就越明显。

---

### 一些金属Hall系数的理论值与实验值

---

|                                       | Li    | Na     | K      | Al         | In         |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|------------|------------|
| $R_{H\text{实验}} (10^{-24}\text{CGS})$ | -1.89 | -2.619 | -4.946 | +1.13<br>6 | +1.77<br>4 |
| $R_{H\text{理论}} (10^{-24}\text{CGS})$ | -1.48 | -2.603 | -4.944 | -1.135     | -1.780     |

---

其中，对Al和In的计算时，假设每个原子只贡献一个自由电子。



## 本章要点内容

1、**Drude**模型：金属中的自由电子气的概念是固体物理学中重要概念之一，**Drude**将电子看作理想气体分子来处理。

最重要的变量：电荷密度。

两个假设：自由电子近似（**Jellium Model**），独立电子近似

**Drude**模型的困难：无法解释电子热容等一系列物理问题。

2、**Sommerfeld**模型：在量子力学的基础上修正了**Drude**模型，电子满足**Pauli**不相容原理，从低能级填充到费米能级，在**K**空间对应费米球和费米半径，也可以用费米温度来表示其能量大小。对于金属来说，费米面附近的电子行为是最重要的。电子气在一定温度下满足费米-迪拉克统计。

3、自由电子气在一定温度、电场、磁场下的性质。可以看出，无论是温度、电场还是磁场，影响的都只是费米面附近的电子，深能级的电子一直被冻结。

4、金属的功函数、接触电势、与电磁波的相互作用、表面等离激元、**Hall**效应等性质。

习题:

1、黄昆书6.2

2、黄昆书6.3

3、黄昆书6.5

4、对于一维和二维自由电子气，在绝对零度下求其能态密度，费米能以及内能