

金属的一些特性

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/teaching/>

2025 年 6 月 30 日

[Ver. 20250630100800]

1 金属的光学特性

2 功函数

✿ 很多金属都有所谓的**金属光泽 (Metallic Luster)**，其来源是什么？



图 - 几种金属样品。

✿ 在外电场下，自由电子气的方程为

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \Rightarrow m_e \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + \frac{m_e}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (1)$$

假设电场 \mathbf{E} 和电子位置 \mathbf{x} 都含时变化 $e^{-i\omega t}$ ，于是上式变成

$$-m_e\omega^2\mathbf{x}_0 - i\omega \frac{m_e}{\tau}\mathbf{x}_0 = -e\mathbf{E}_0 \Rightarrow \mathbf{x}_0 = \frac{e}{m_e[\omega^2 + i\omega/\tau]}\mathbf{E}_0 \quad (2)$$

✿ 每个电子贡献的偶极矩为 $-e\mathbf{x}$ ，因此电子气的极化强度 \mathbf{P} （单位体积的偶极矩）

$$\mathbf{P} = n[-e\mathbf{x}] = -ne \frac{e}{m_e[\omega^2 + i\omega/\tau]}\mathbf{E} \quad (3)$$

✿ 电子气的相对介电函数

$$\epsilon(\omega) = \frac{\mathbf{D}}{\epsilon_0\mathbf{E}} = \frac{\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}}{\epsilon_0\mathbf{E}} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \Leftarrow (\Omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}) \quad (4)$$

$$= 1 - \frac{\Omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\Omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (5)$$

其中， Ω_p 为电子气的等离子体频率。

✿ 根据（真空）麦克斯韦方程：

$$\begin{aligned} \nabla \times [\nabla \times \mathbf{E}] &= -\frac{\partial(\nabla \times \mathbf{B})}{\partial t} \\ \Rightarrow \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

假设解具有 $\mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0$) 的形式

$$\begin{aligned} k^2 \nabla^2 \mathbf{E}_0 &= i\omega \mu_0 \mathbf{J}_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + i \frac{\omega \mu_0 c^2}{\omega^2} \sigma_{AC} \right] \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{J}_0 = \sigma_{AC} \mathbf{E}_0 &\Rightarrow = \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + i \frac{\sigma_{AC}}{\epsilon_0 \omega} \right] \mathbf{E}_0 \end{aligned} \quad (7)$$

✿ 金属的相对介电函数 $\epsilon(\omega)$

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= 1 + i \frac{\sigma_{AC}}{\epsilon_0 \omega} = 1 + i \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0 \omega (1 - i\omega\tau)} \Leftarrow \sigma_{DC} = \frac{nq^2\tau}{m} \\ &= 1 - \frac{\Omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\Omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \Leftarrow (\Omega_p^2 = \frac{nq^2}{m\epsilon_0}) \end{aligned}$$



James Clerk Maxwell

Maxwell's Equation

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \left[\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right] \end{aligned}$$

图—真空中麦克斯韦方程组，其中 $1/c^2 = \epsilon_0 \mu_0$ 。

✿ 一般的金属，电子浓度 $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ，相应的等离子体频率 $\Omega_p \sim 10^3 \text{ THz}$

$n [\text{cm}^{-3}]$	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
$\Omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}} [\text{Hz}]$	5.64×10^{15}	5.64×10^{13}	5.64×10^{11}	5.64×10^9
$\hbar\Omega_p [\text{eV}]$	3.71	3.71×10^{-2}	3.71×10^{-4}	3.71×10^{-6}
$\lambda_p = \frac{2\pi}{\Omega_p} c [\text{cm}]$	3.34×10^{-5}	3.34×10^{-3}	0.33	33.4

表 - 浓度为 n 的自由电子气对应的等离子体频率 Ω_p ，以及相应的能量 $\hbar\Omega_p$ 和波长 λ_p 。

✿ 而一般的金属的弛豫时间 $\tau \sim 100 \text{ fs}$ ($\frac{1}{\tau} \sim 10 \text{ THz}$)。例如，根据电阻率估算出来金属锂的弛豫时间 $\tau \approx 73.6 \text{ fs}$ ($\frac{1}{\tau} \approx 13.6 \text{ THz}$)。

✿ 因此，对应一般的金属： $\Omega_p \gg \frac{1}{\tau}$

❁ 在非磁性介质中，电磁波的波动方程¹

$$\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{E}$$

其中， $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}$ 。

❁ 设形式解 $\mathbf{E} \propto e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ ，得到色散关系满足

$$\omega^2 \epsilon(\omega, \mathbf{k}) = c^2 k^2 \quad (8)$$

□ $\epsilon > 0 \Rightarrow \omega, k \in \mathbb{R}$ 。电磁波以相速度 $c/\sqrt{\epsilon}$ 在介质中传播

□ $\epsilon < 0 \Rightarrow \omega \in \mathbb{R} \rightarrow k \in \mathbb{C}$ 。波被阻尼，阻尼的特征长度 $a \sim 1/|k|$

❁ 在高频情况下 $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ ，即 $\omega\tau \gg 1$ ，相对介电函数虚部 $\epsilon''(\omega) \sim 0$ ，而实部 $\epsilon'(\omega)$

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \approx 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (9)$$

- 当 $\omega < \Omega_p$ 时，电磁波不能在电子气中传播
- 当 $\omega > \Omega_p$ 时，电磁波以相速度 $c/\sqrt{\epsilon}$ 传播，电子气对电磁波来讲是透明的。

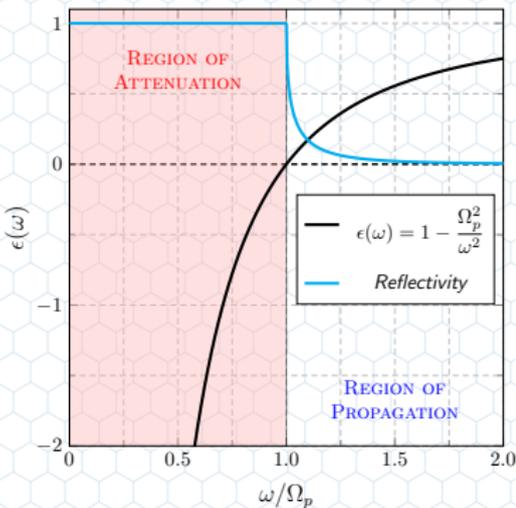


图 - 高频 $\omega\tau \gg 1$ 情况下自由电子气的相对介电函数及反射率的频率依赖关系。

1

$$\text{MAXWELL'S EQUATION} \Rightarrow \nabla \times [\nabla \times \mathbf{E}] = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\partial(\nabla \times \mathbf{B})}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right]$$

金属铝的反射率

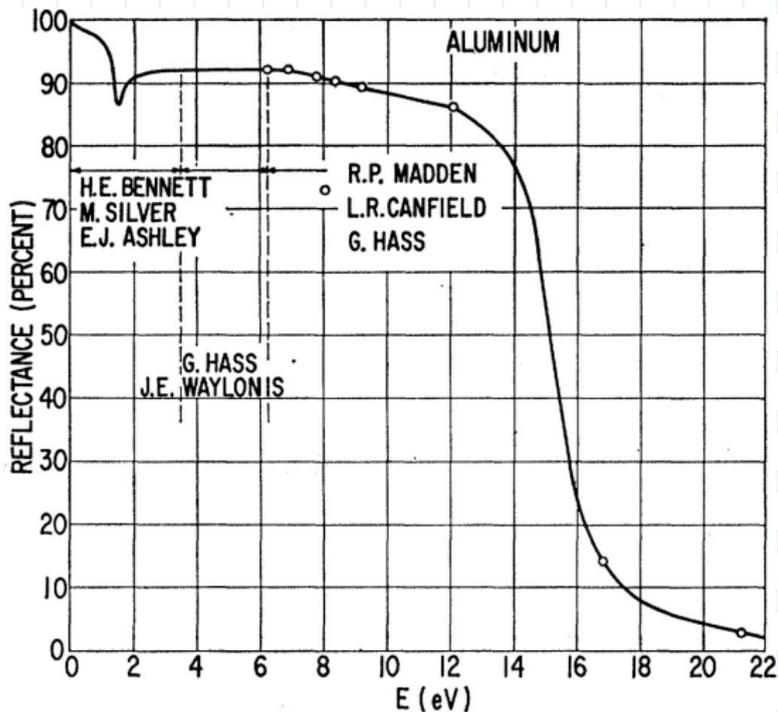


图 - 金属铝的反射率曲线, 其中 $\hbar\Omega_p = 15.8$ eV。[Phys. Rev. 132, 1918 (1963)]

✿ 根据式(8)和(9), 高频 ($\omega\tau \gg 1$) 情况下

$$\epsilon(\omega, \mathbf{k})\omega^2 = \left[1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}\right]\omega^2 = c^2k^2 \quad (10)$$

□ $\omega < \Omega_p$ 时, k 是虚数, 解的形式是 $\exp[-|k|x]$ 。入射光电场在金属内部快速衰减, 无法穿透金属, 金属表面反射率约为100%, 即**横向振荡**的入射光在金属界面上被准全反射, 金属内部没有扩散波, **横向振荡波被禁止传输**

□ $\omega > \Omega_p$ 时, 金属光学性质类似于电介质的光学性质, 电磁波可以在其内部传播, 色散关系

$$\omega = \sqrt{\Omega_p^2 + c^2k^2} \quad (11)$$

➤ 当外电场的频率 $\omega < \Omega_p$ 时, 电子能够及时反应, 屏蔽外电场, 导致金属内部电场为零; 反之, 外电场变化太快, 电子来不及反应, 此时光能够在金属内部传播。

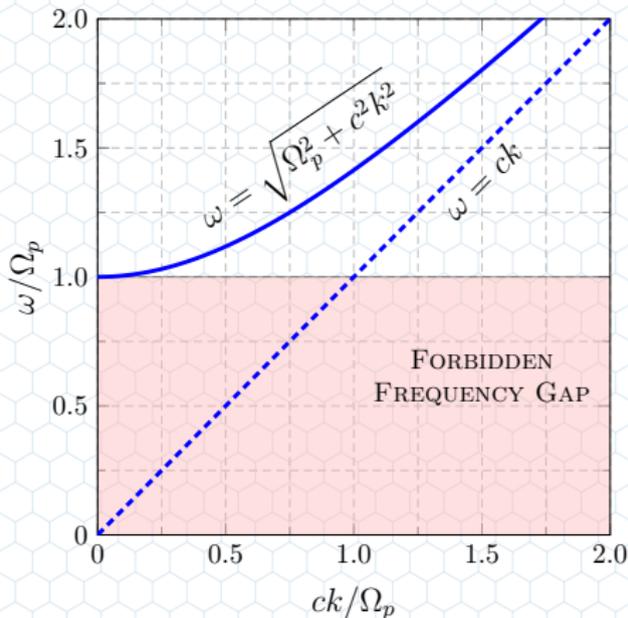


图 - 自由电子气中**横电磁波**的色散关系。

✿ 大多数金属的等离子频率位于紫外波段，因此会反射所有可见光波段，表现为金属光泽。

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_p [Å] (calc.)	1550	2090	2870	3220	3620
λ_p [Å] (exp.)	1550	2100	3150	3400	
$\hbar\Omega_p$ [eV] (calc.)	8.0	5.9	4.3	3.9	3.4

表 - 碱金属等离子体频率，摘自 Kittel 书。

□ 金 (Au) 的 $d \rightarrow s$ 电子的带间跃迁 (*Interband Transition*) 导致在蓝光部分有额外的吸收，因此表现为黄色。

等离子体频率 (Plasma Frequency)

□ $\omega = \Omega_p$ 时, $\epsilon'(\Omega_p) \approx 0$ 。波动方程

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} \quad (12)$$

对于横波, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$, 因此上式得到 $\mathbf{E} = 0$, 即 $\omega = \Omega_p$ 时横波无法在金属内部传播; 而对于纵波 $\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = k^2 \mathbf{E}$, 上式允许存在非零电场。因此, $\omega = \Omega_p$ 时, **入射的能量以纵波的形式在金属内传播**。此外, $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{k} \times \mathbf{E} = 0$, 表明纵波电场和磁场之间并不发生相互耦合, 因此这是一个**纯的电荷集体振荡**。

✿ $\Omega_p = \sqrt{\frac{nq^2}{m\epsilon_0}}$ 称为**等离子体频率 (Plasma Frequency)**, 是自由电子气相对于背景正电荷的集体振荡频率。

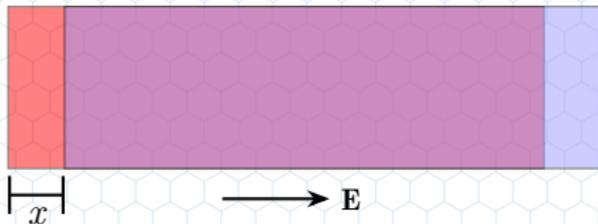


图 - 自由电子气等离子振荡示意图。

□ 假设自由电子气密度为 n , 偏离背景正电荷 (红色) 的位移为 x , 则电场为 $\mathbf{E} = \frac{nex}{\epsilon_0} \mathbf{e}_x$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e\mathbf{E} = -e \frac{ne}{\epsilon_0} x \quad (13)$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{ne^2}{m\epsilon_0} x \Rightarrow x \propto e^{i\Omega_p t} \quad (14)$$

- 在金属中, 运动的自由电子处于均一的正电背景中, 因此金属的光学性质除自由电子气影响外, 还应考虑**正电荷背景对入射光的影响**。假设在 Ω_p 以上正电荷背景对介电函数的贡献为常数, 记为 ϵ_c , 此时复介电常数实部

$$\begin{aligned}\epsilon'(\omega) &= \epsilon_c + 1 - \frac{\Omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ &= \epsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}\end{aligned}\quad (15)$$

因此, 总的复介电函数

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \\ &= \epsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\Omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}\end{aligned}\quad (16)$$

- 等离子频率修正为 $\bar{\Omega}_p$

$$\bar{\Omega}_p = \frac{\Omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty}} = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}}\quad (17)$$

MATERIALS	EXP. [eV]	CALC. [eV]	
		$\hbar\Omega_p$	$\hbar\bar{\Omega}_p$
METALS			
	Li	7.12	8.02 7.96
	Na	5.71	5.95 5.58
	K	3.72	4.29 3.86
	Mg	10.6	10.9
	Al	15.3	15.8
DIELECTRICS			
	Si	16.4-16.9	16.0
	Ge	16.0-16.4	16.0
	InSb	12.0-13.0	12.0

图 - 一些材料等离激元的能量, 摘自 Kittel 书。

离子晶体的介电函数及声子极化激元

- 考虑立方晶系离子晶体，原胞中两个离子。在长光学波极限下，正负离子相对运动，质心保持不动，定义 $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ ：

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\omega_T^2 \mathbf{u} + \frac{e^*}{M_\mu} \mathbf{E} \xrightarrow{\mathbf{E} \propto e^{-i\omega t}} \mathbf{u} = \frac{e^*}{M_\mu} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \mathbf{E}$$

- 晶格振动对极化强度的贡献

$$\mathbf{P}_v = ne^* \mathbf{u} = \frac{ne^{*2}}{M_\mu} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \mathbf{E} \Rightarrow \epsilon_l(\omega) = 1 + \frac{\mathbf{P}_v}{\epsilon_0 \mathbf{E}}$$

因此，总的介电函数可以写成

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_e + \epsilon_l(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_{np}^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (\Omega_{np}^2 = \frac{ne^{*2}}{\epsilon_0 M_\mu}) \\ &= \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad \leftarrow [\epsilon(\omega_L) = 0] \end{aligned}$$

- 代入到色散关系

$$\omega^2 \epsilon(\omega, \mathbf{k}) = c^2 k^2$$

可得到**声子-极化激元 (Phonon-Polariton)** 的色散关系

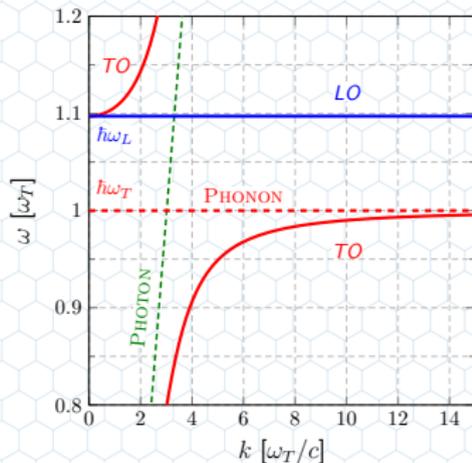


图 - 声子极化激元和 LO 声子的色散关系，其中虚线为未耦合的 TO 声子和光子色散曲线。

等离子激元 (Plasmon)

- 金属中的等离子体集体振荡是电子气的纵集体激发，与简谐振动的一个量子称为声子类似，等离子体振荡的一个量子称为**等离子激元 (Plasmon)**。

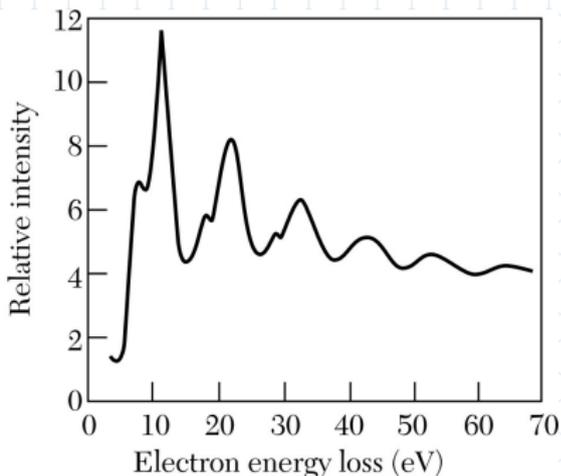
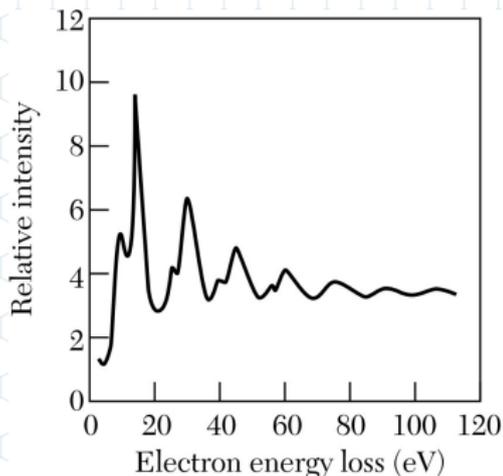


图 - 铝 (左) 和镁 (右) 的电子能量损失谱。能量损失是由等离子激元引起的，其中铝10.3 eV 和15.3 eV 处的峰分别是由表面等离子激元和体等离子激元贡献的。

表面等离子激元 (Surface Plasmon Polariton)

- 除了金属内部自由电子集体振荡外，金属微纳米结构表面可以支持另外一种重要的自由电子集体振荡行为，即**表面等离子激元振荡 (Surface Plasmon Polariton)**

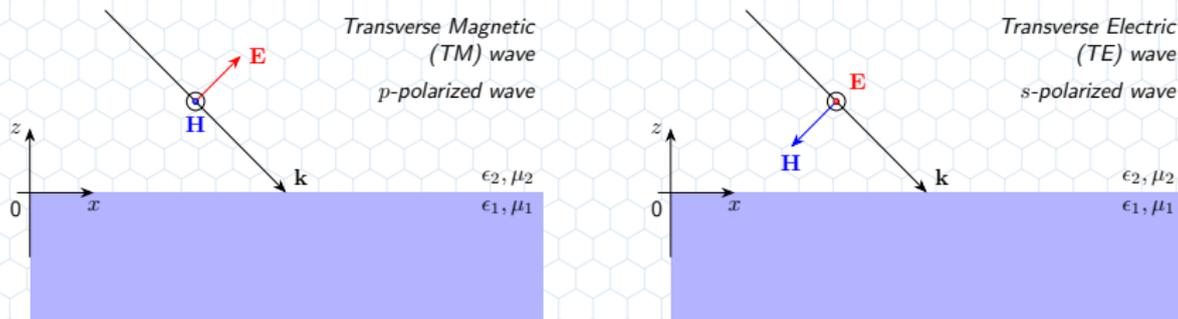


图 - 传播的表面等离子激元的界面示意图。

- 以 TM 波为例，界面两端的电场和磁场为

$$\mathbf{E}_\alpha = \begin{bmatrix} E_{x,\alpha} \\ 0 \\ E_{z,\alpha} \end{bmatrix} \exp \left[i(k_{x,\alpha} x \pm k_{z,\alpha} z - \omega t) \right] \quad \alpha = \begin{cases} 1/+ & \text{for } z < 0 \\ 2/- & \text{for } z > 0 \end{cases} \quad (18)$$

$$\mathbf{H}_\alpha = \begin{bmatrix} 0 \\ H_{y,\alpha} \\ 0 \end{bmatrix} \exp \left[i(k_{x,\alpha} x \pm k_{z,\alpha} z - \omega t) \right] \quad k_{z,\alpha} = i\lambda_\alpha (\lambda_\alpha > 0)$$

✿ 界面两端都满足麦克斯韦方程，因此色散关系

$$\epsilon_\alpha \frac{\omega^2}{c^2} = k_{x,\alpha}^2 + k_{z,\alpha}^2 \quad (\alpha = 1, 2) \quad (19)$$

✿ 根据麦克斯韦方程 $\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \epsilon_\alpha \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ ，可以得到²

$$-i\omega\epsilon_0\epsilon_\alpha E_{x,\alpha} = \frac{\partial H_{z,\alpha}}{\partial y} - \frac{\partial H_{y,\alpha}}{\partial z} = -\pm ik_{z,\alpha} H_{y,\alpha} \quad (20)$$

$$\Rightarrow \frac{\epsilon_1 E_{x,1}}{\epsilon_2 E_{x,2}} = -\frac{k_{z,1} H_{y,1}}{k_{z,2} H_{y,2}} \quad (21)$$

✿ 在界面 $z = 0$ 处， \mathbf{E} 和 \mathbf{H} 的切向是连续的，即

$$k_{x,1} = k_{x,2} = k_x \quad \& \quad E_{x,1} = E_{x,2} \quad \& \quad H_{x,1} = H_{x,2} \quad (22)$$

✿ 我们得到

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = -\frac{k_{z,1}}{k_{z,2}} = -\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \xrightarrow{(\lambda_\alpha > 0)} \epsilon_1 \epsilon_2 < 0 \quad (23)$$

2

$$\nabla \times \mathbf{F} = \left[\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right] \mathbf{e}_x + \left[\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right] \mathbf{e}_y + \left[\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right] \mathbf{e}_z$$

✿ 将 $\epsilon_1/\epsilon_2 = -k_{z,1}/k_{z,2}$ 代入色散关系

$$\left[\frac{k_{z,1}}{k_{z,2}} \right]^2 = \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right]^2 = \frac{\epsilon_1 \omega^2 / c^2 - k_x^2}{\epsilon_2 \omega^2 / c^2 - k_x^2} \quad (24)$$

$$\Rightarrow \epsilon_1^2 \left[\epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right] = \epsilon_2^2 \left[\epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right] \quad (25)$$

$$\Rightarrow [\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2] k_x^2 = \epsilon_1 \epsilon_2 [\epsilon_1 + \epsilon_2] \frac{\omega^2}{c^2} \quad (26)$$

$$\Rightarrow k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (27)$$

✿ 同理，利用麦氏方程 $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$ 和截面 \mathbf{E} 和 \mathbf{H} 的连续性，可以证明因此界面上不存在传播的**束缚态 TE 波**。

✿ 从物理本质来说，TM 波的电场在界面法线方向（分量 $E_{z,\alpha}$ ）不连续，可以在表面上积累电子，同时这些表面电子在电场切向分量 $E_{x,\alpha}$ 的驱动下集体运动，即产生表面等离子激元。但对于 TE 波，电场分量 $E_{z,\alpha}$ 为零，无法在金属表面上积累电子，因此不能产生表面等离子激元。基于此，不难看出可以在金属-介质界面上传播的**束缚态 TM 传输波**只可以被 TM 模式的入射光激发。

❁ 表面等离子激元的色散关系

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (28)$$

- ❑ 低频情况下，假设金属的介电常数仍可以写成 $\epsilon_1 = 1 - \Omega_p^2/\omega^2$ ，则低频情况下 $\epsilon_1 \rightarrow -\infty$

$$k_x = \lim_{\epsilon_1 \rightarrow -\infty} \left[\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \right] \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2} \quad (29)$$

随着频率的降低，表面等离子激元的色散曲线不断趋近于入射光在介质中的色散光线

- ❑ 随着频率的增高，由于 $\epsilon_1 \epsilon_2 < 0$ ，为了保证式(28)有传播解，要求

$$\begin{aligned} \epsilon_1 + \epsilon_2 < 0 &\Rightarrow 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} + \epsilon_2 < 0 \\ &\Rightarrow \omega < \sqrt{\frac{1}{1 + \epsilon_2}} \Omega_p \equiv \Omega_{sp} \quad (30) \end{aligned}$$

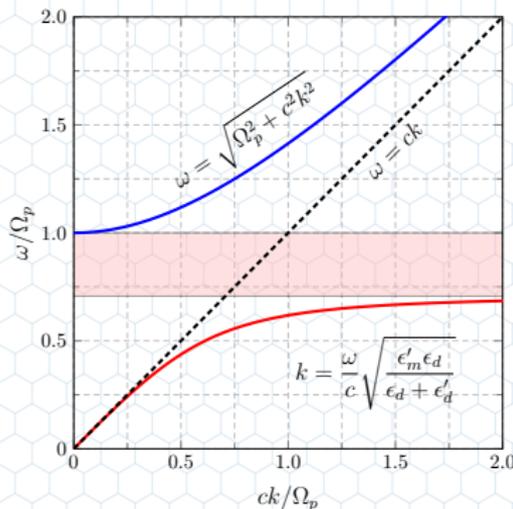


图 - 电子气中横电磁波 (蓝线)、表面等离子激元 (红色) 的色散关系。

- ❑ 当 $\Omega_{sp} < \omega < \Omega_p$ 时， $\epsilon_1 \epsilon_2 < 0$ ，然而 $\epsilon_1 + \epsilon_2 > 0$ ，因此式(28)没有传播解。
- ❑ 当 $\omega > \Omega_p$ 时，不满足 $\epsilon_1 \epsilon_2 < 0$ ，因此没有局域在表面的解。

表面等离子激元

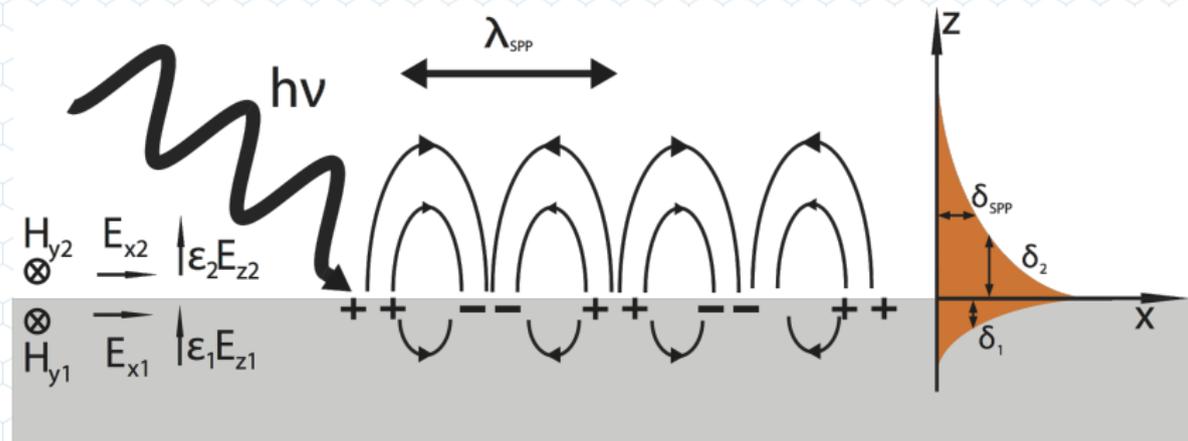


图 - 金属-介质界面表面等离子激元示意图。

- ✿ 在金属与其他介质表明还会形成**表面等离子激元 (Surface Plasmon)**，其等离子频率与金属的尺寸、形状、环境等有关。



图 - 从左往右: 5 nm-10 nm 的金纳米颗粒悬浊液。³

³<https://nanocomposix.com/pages/gold-colloid>



图 - 莱克格斯杯 (*Lycurgus Cup*) 是一个 4 世纪时的罗马玻璃笼子杯，使用分色玻璃制作。按不同的光线方向，杯子呈现不同的颜色。若光线来自前方时为绿色，后方为红色。这种二色性是通过使玻璃中的金和银纳米粒子以胶体形式分散在整个玻璃材料中来实现的。⁴

⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Lycurgus_Cup

1 金属的光学特性

2 功函数

功函数

- 功函数 (*Work function*) 是指使一个电子脱离金属至真空能级所需要的最小的能量，真空能级是指电子处在从原子尺度上远离表面但从宏观尺度上依然靠近固体时的能量。

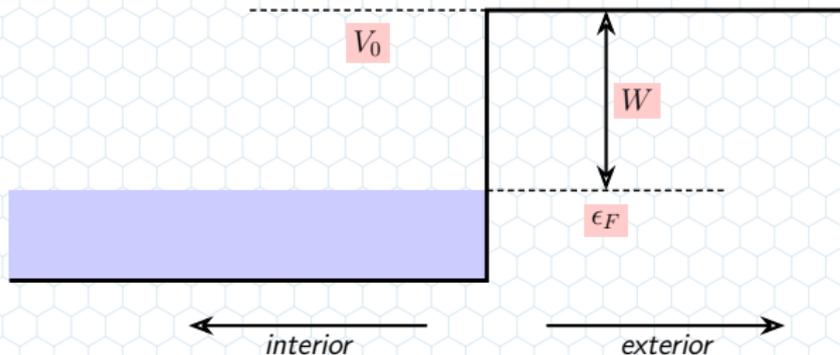


图 - 金属功函数示意图。

- 实际上有可能被激发而逸出金属的电子在费米能级附近，因此

$$W \approx V_0 - \epsilon_F \quad (31)$$

其中， V_0 是真空能级。

- 功函数不是材料体相的性质，更准确的说法应为材料表面的性质，因此固体不同的表面具有不同的功函数。

一些金属的功函数

ELEMENT	SURFACE PLANE	WORK FUNCTION [eV]
Ag	(100)	4.64
	(110)	4.52
	(111)	4.74
Cs	polycrystal	2.14
Cu	(100)	4.59
	(110)	4.48
	(111)	4.98
Ge	(111)	4.80
Ni	(100)	5.22
	(110)	5.04
	(111)	5.35
W	(100)	4.63
	(110)	5.25
	(111)	4.47

图 - 一些金属各个表面的功函数，数据摘自 Kittel 书。

电子可以通过以下几种方式克服束缚逸出金属：

❁ 电子热运动导致的热电子发射 (thermionic emission)

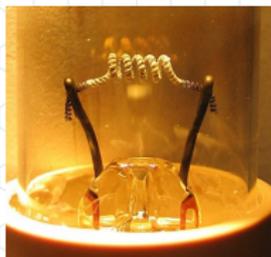
- 📖 1853 年 Edmond Becquerel 首次报道, 1873 年 Frederick Guthrie 重新发现, 发热的金属会失去负电荷⁵
- 📖 1880 年时, 爱迪生 (Thomas Edison) 在研究白炽灯灯丝寿命时, 重新发现这个效应。因此后来又被称为“爱迪生效应”。
- 📖 Richardson 系统研究了热电子发射

❁ 外加电场 (高达 10^9 V m^{-1}) 导致的场致发射 (field emission)

❁ 吸收光子导致的光致发射, 即光电效应 (photoelectric effect)

❁ 高能粒子撞击产生的次级电子发射

❁ 表面上的放热反应 (比如摩擦、化学反应) 导致的外激发射



⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Thermionic_emission

电子可以通过以下几种方式克服束缚逸出金属：

❁ 电子热运动导致的热电子发射 (thermionic emission)

📖 1853 年 Edmond Becquerel 首次报道, 1873 年 Frederick Guthrie 重新发现, 发热的金属会失去负电荷⁵

📖 1880 年时, 爱迪生 (Thomas Edison) 在研究白炽灯灯丝寿命时, 重新发现这个效应。因此后来又被称为“爱迪生效应”。

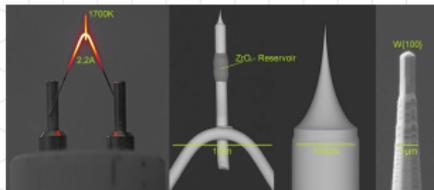
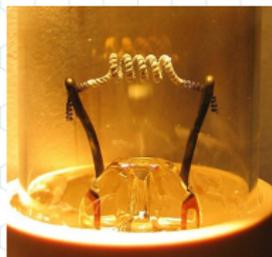
📖 Richardson 系统研究了热电子发射

❁ 外加电场 (高达 10^9 V m^{-1}) 导致的场致发射 (field emission)

❁ 吸收光子导致的光致发射, 即光电效应 (photoelectric effect)

❁ 高能粒子撞击产生的次级电子发射

❁ 表面上的放热反应 (比如摩擦、化学反应) 导致的外激发射



⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Thermionic_emission

✿ 热电子发射的电流密度:

$$\begin{aligned}
 j_z &= -e \int v_z dn = -e \cdot \int v_z \rho(\mathbf{k}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} = -e \int \frac{\hbar}{m} k_z \rho(\mathbf{k}) f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \quad \leftarrow \quad mv = \hbar k \\
 &= -e \frac{\hbar}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z k_z \frac{2}{8\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right] + 1} \quad \leftarrow \quad \text{2 for spin} \\
 &\approx -\frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z k_z \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) \quad \leftarrow \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu \gg k_B T \\
 &= -\frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} dk_x \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}\right) \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dk_y \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_y^2}{2mk_B T}\right) \right] \\
 &\quad \int_{-\infty}^{\infty} dk_z k_z \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2mk_B T}\right) \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad (32)
 \end{aligned}$$

✿ 利用以下两个积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) = \sqrt{\frac{2\pi mk_B T}{\hbar^2}} \quad (33)$$

$$\int_a^{\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda} e^{-\lambda a^2} \Rightarrow \int_{\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}}^{\infty} dk k \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) = \frac{mk_B T}{\hbar^2} e^{-\frac{V_0}{k_B T}} \quad (34)$$

于是我们得到

$$\begin{aligned} j_z &= -\frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \cdot \frac{2\pi mk_B T}{\hbar^2} \cdot \frac{mk_B T}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right) \\ &= -\frac{mek_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} T^2 \exp\left(-\frac{V_0 - \mu}{k_B T}\right) = -A_0 T^2 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (35)$$

式(35)称为 *Richardson-Dushman* 方程, $A_0 = \frac{mek_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} = 1201731 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ 为与材料无关的常数。

实际材料中，电流跟温度大体遵循式(35)

$$j(T; W) = -A_G T^2 e^{-W/k_B T} \quad (36)$$

但是， $A_G = \lambda A_0$ ，不同材料的 $\lambda \in [0.5, 1]$ 值稍微有差别。式(35)表明从金属表面逸出的电子服从玻尔兹曼分布，因此 **曾被当作金属内部也服从玻尔兹曼统计的证据。**

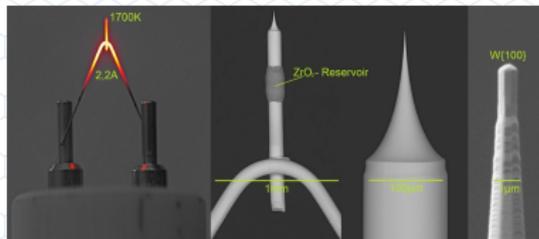


图 - 电子枪的肖特基发射器示意图。

在外电场下，电子逸出的有效势垒被降低，此时式 (35)应改成

$$j(T, E; W) = -A_G T^2 e^{-(W-\Delta W)/k_B T} \quad \Leftarrow \quad \Delta W = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (37)$$

钨的(100)面的功函数为4.63 eV，则热电子电流密度随温度变化关系曲线如下

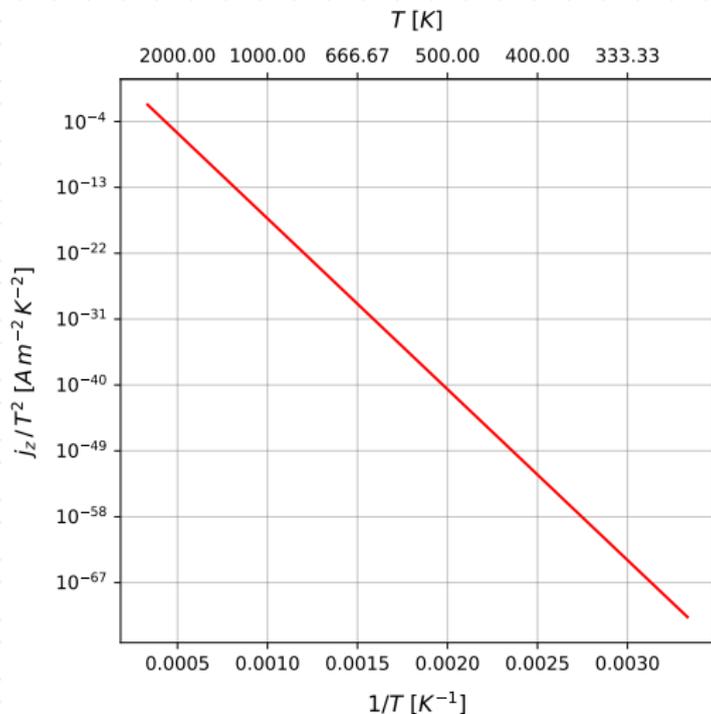


图 - 根据 Richardson-Dushman 方程画出钨(100)面的热电子电流随温度变化关系，钨的熔点为3695 K。

- ✿ 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 (contact potential)**。

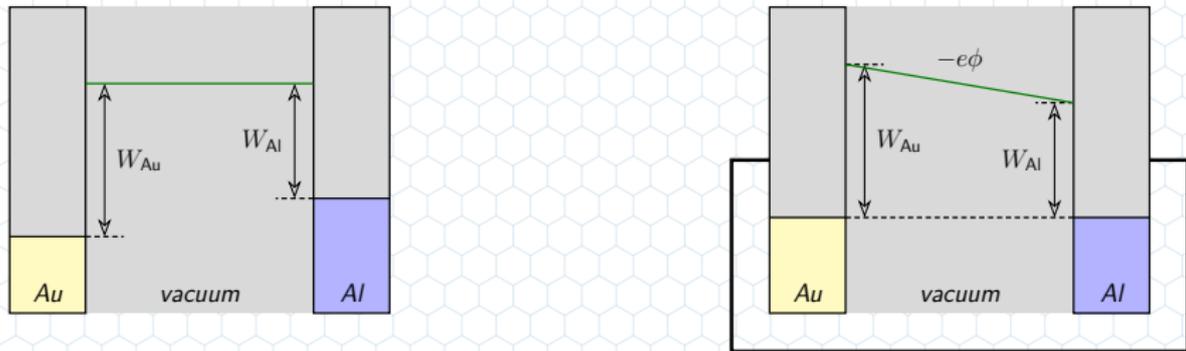


图 - 两个金属产生接触电势的示意图。

- ✿ 两金属接触后，电子将从化学势高（功函数小）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。当两个金属的化学势相等时，电子停止流动，于是接触电势 ϕ

$$\phi = \frac{W_A - W_B}{e} \quad (38)$$

謝謝
Thanks