

晶體中電子躍遷的理論*

黃 昆

(北 京 大 學 物 理 系)

一、引言

光躍遷和熱躍遷
早期的工作

二、位形坐標理論

位形坐標圖和弗朗克-康登原理的應用(賽茲-莫特理論)

能量交換的機構

阿基若維奇關於熱躍遷的工作

威廉姆斯關於光躍遷的定量理論

單坐標理論的基本困難

三、單頻率多坐標理論

光躍遷理論

多坐標,多聲子問題的分析

熱躍遷理論

四、多頻率理論的發展

變換式的方法

變換式和光譜分佈的各級矩

五、理論結果的概述

目前具體計算結果的概況

系統理論與位形坐標圖的聯繫

有待進一步研究的問題

一、引 言

晶體內發生的電子躍遷過程和孤立原子的情形對比,有一個最主要的特點,就是電子在躍遷過程中可以和晶格交換相當多的能量,在量子理論中表現為有大量聲子的產生或消滅。這個報告主要是介紹關於這種多聲子過程的理論發展的情況。

由發光中心的研究早已發現,與一定的電子躍遷相聯繫的光吸收和發射譜都具有相當寬度的譜帶,而且帶寬隨溫度而增加。此外,與同一電子躍遷相聯繫的吸收帶和發射帶並不重合;發射帶總是處在吸收帶的長波方面——常稱為司托克司(Stokes)位移。

這些現象表明,電子當吸收或發射光子由一個能級躍遷到另一能級的同時還與晶格交換了能量;帶寬反映着每次躍遷與晶格所交換的能量有所區別,這種差異只能由光子能量的變動來補償。司托克斯位移顯然說明,電子在吸收光子後被激發,然後發射光子而恢復的整個循環中,有一定的能量消耗於晶格(吸收光能 $>$ 發射光能)。

晶體中的電子還可以作不發光的躍遷;由於這種過程與晶格的熱振動有密切的聯繫,因此也常稱為熱躍遷。在熱躍遷過程中,電子由一個能級躍遷到另一個能級,兩能級間能量的差別完全依靠與晶格交換能量來補償。多數晶體在吸收光以後是不發光的;這正說明被激發的電子回到基態是通過不發光的躍遷過程。熱躍遷直接關係着發光體的效率,因此在發光現象的研究中是一個重要的問題。半導體物理的發展也指出熱躍遷過程是半導體的一系列的重要現象和應用(光電和電子學器件)中的一個基本環節;這些現象是由自滿帶激發到導帶中去的電子所引起的,而電子回到滿帶主要是通過熱躍遷(至少按目前已知的情况判斷是如此)。

* 1958 年 1 月 11 日下午在固體電子論報告會上報告。

由光躍遷中的譜帶寬度和司托克斯位移的大小，熱躍遷中電子能級差，都可以直接估計出，電子在實際離子晶體中的躍遷往往涉及幾十個聲子的改變（能量 ~ 1 eV）。在理論發展過程中，如何理解和計算如此大量聲子的吸收或發射曾經被看為一個難題。把電子和晶格耦合起來的相互作用能一般近似地可以看作是晶格振子坐標（格波振幅） q 的線性函數。由於坐標 q 作用在振子波函數上只能引起一個聲子的改變：

$$q\chi_{n(q)} \rightarrow \chi_{n'(q)} \quad (n' = n \pm 1). \quad (1.1)$$

從微擾論的角度看，一級微擾的考慮只可能得到有一個聲子改變的結果。如果要計算有 n 個聲子吸收或發射的過程，計算至少需要進行到 n 級；當 n 是幾十的數量級，這樣的計算是不可設想的。派爾斯(R. Peierls)在1932年他分析激子光譜理論的著名論文^[1]中就曾認為不可能對這種多聲子過程進行定量的計算。曾經受到相當廣泛重視的摩格里希-若翁普(F. Möglich 和 R. Rompe)理論^[2]企圖利用晶格振動的非簡諧作用的高次展開項來解釋多聲子過程。實際上，根據這個理論不但並不能認真計算躍遷幾率，而且理論的出發點顯然也是錯誤的¹⁾。

解決上述問題的關鍵實際上已經包含在符倫克爾(Я. И. Френкель)在1931年所發表的關於激子能量如何消耗於晶格的論文^[4]中。這篇論文雖然常被引證，然而其中主要的見解並未受到重視。符倫克爾指出，問題的關鍵在於原子的平衡位置與電子態有關；當時，他具體設想，當電子形成了激子晶體的體積應有一定的改變。在這種情況下，對應於兩個電子態（電子在基態和在激子狀態），晶格振子坐標是不完全相同的，因此，它們的振子波函數之間不存在嚴格的正交關係。這樣，兩個狀態間的躍遷矩陣元就可以容許振動量子數有所不同——聲子數目不同。由派爾斯的批評，符倫克爾^[5]曾經在1936年的論文中再一次強調了應當根據上述觀點來理解多聲子躍遷，而且針對激子修正了以前的假設，提出激子可以主要祇是局部地影響原子的平衡位置。

符倫克爾的工作沒有澄清是什麼因素引起熱躍遷的發生，也沒有得到具體計算的結果。但是，他對於多聲子過程的基本觀點却為以後理論的發展所完全證實。

二、位形坐標理論

賽茲(F. Seitz)^[6]和莫特(N. F. Mott)^[7]在1938年把分子光譜理論中熟知的弗朗克-康登原理用於說明關於固體發光現象中一系列的問題。他們的工作能很簡單地概括許多實驗事實，因此在發光的研究中有很廣泛的影響，甚至到現在，仍舊時常被看作是在這一個領域中的基本理論。

他採用類如圖1的所謂“位形坐標圖”來概括電子-原子系統的能量關係。圖中以一個變數（位形坐標）形式地概括原子的位形。兩條曲線對應於兩個不同的電子能級。和分子光譜理論中一樣，曲線一方面表示電子態的本徵值對原子位置的倚賴關係，而另一方面，對於原子運動來講，又起着彈性勢能曲線的作用。曲線的極小值相當於原子處於平衡位置；位形曲線很明顯地表示出原子平衡位置與電子態有關——圖1中對應於兩個電子態，原子平衡位置分別由坐標 ξ' 和 ξ'' 標誌。

位形坐標圖可以很簡單地說明譜帶寬和司托克司位移的現象。按照弗朗克-康登原

1) 參見文獻[3]阿基若維契的分析。

理,在圖上電子在兩個能級之間的躍遷必須保持在同一條豎直線上(原子位形不變),同時所涉及的光子能量應等於曲線間的豎直距離(原子運動不變)。這說明光子的頻率是隨原子位形而改變的。設想電子由能級 1 → 能級 2 所引起的吸收光譜,如果原子在 A, B 之間振動,則對應於 A, B 間各原子位形顯然吸收頻率將分佈在 ν'_1 和 ν'_2 之間;溫度愈高,振幅愈大,譜帶顯然也將愈寬。對比吸收和發射的情況,也立刻可以看到吸收峯 ν'_0 (原子在平衡點附近處的幾率最大,相當於光譜的峯值)必然地是在發射峯 ν_0 的短波方面。

另一方面,由於在兩曲線交點 S 處,兩個狀態的能量相同,莫特推測在 S 點附近電子將有可能不發光地由一個狀態過渡到另一個狀態。但是為了能夠達到 S 點所表示的位形,必須具有相當高的振動能。因此,莫特提出的熱躍遷過程應當是具有激活能的過程,激活能就相當於圖中 S 點的高度(由圖綫極小點計算)。

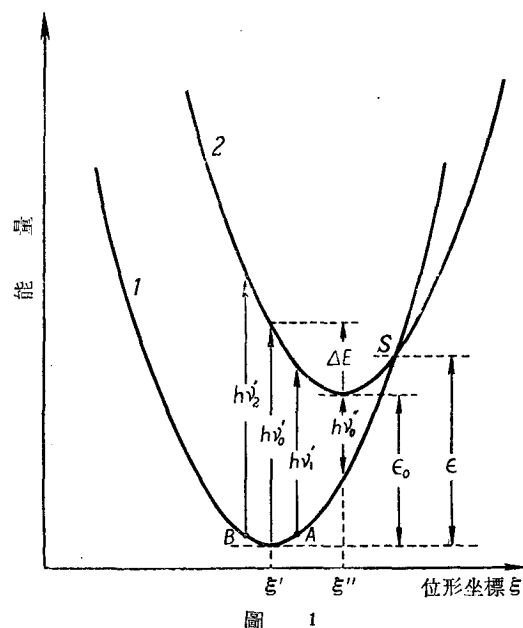


圖 1

上述理論對於電子與晶格交換能量的方式提出了明顯的解釋。設想相當於吸收峯的

情形:電子吸收光子 $h\nu'_0$ 躍遷到狀態 2, 原子位形仍停留在 ξ' , 但是對於新的電子態講,這是遠離平衡點 ξ'' 的位形。這種不平衡的位形意味着系統中存在着多餘的彈性能 ΔE (見圖); 在原子逐漸趨於平衡位形 ξ'' 的過程中, ΔE 將散失於四周的晶格。從量子理論的觀點看,電子躍遷後原子振動處於一定的激發態 n , ΔE 基本上便是 n 個聲子(振動量子的)總能量。所以只要¹⁾

$$\Delta E \gg \text{聲子能 } \hbar\omega, \quad (2.1)$$

上述過程便是一個有大量聲子產生的過程。由此也可以知道,多聲子躍遷絲毫不意味着原子運動發生了什麼爆發式的突變。

在一般情況下,只用一個變數去描述原子的位形,其涵義是很難具體理解的。所以賽茲-莫特理論不僅僅是定性的,而且涵義也很不明確。在 1950 年前後,阿基若維契^[3] (Э. И. Адирович) 和威廉姆^[8] (F. E. Williams) 分別在熱躍遷和光躍遷的問題上進行了把賽茲-莫特理論發展為定量理論的嘗試。

為了有可能只用一個變數來概括原子位形,他們都選擇了特殊的具體問題作為研究的對象,並且假設在所研究的問題中祇有一個描述原子位置的參數對於電子態有影響。阿基若維契認為色心²⁾ 中束縛電子的勢場可以看作是一個球形對稱,並且有固定深度的勢阱;基本上他以色心的近鄰距為勢阱的半徑。在這個理想模型中,勢阱半徑是唯一與電子態有關的參數;就是通過這樣的模型,他把位形坐標的意義完全具體化了。針對這一

1) 注意本文中除去和 ν 一起的地方,字母 h 實際表示普朗克常數被 2π 除!

2) 鹼金屬鹵化物中負離子的缺位具有正電中心的作用,可以束縛一個電子形成所謂色心。

模型,他在量子力學的絕熱近似理論的基礎上,導出了計算熱躍遷幾率的公式。然而,他並沒有進行具體計算;結果仍舊祇停留於定性的討論。可以認為他的主要貢獻是在於很明確地指出了發生熱躍遷的原因。我們知道,絕熱近似理論本來是和位形坐標圖(十弗朗克-康登原理)直接對應的:位形坐標圖把電子態表示為原子位形的函數實際上就包含着原子運動相對於電子可以看作是無限緩慢的這一絕熱假設。阿基若維契指出,應當把這一假設的近似性(原子以有限速度運動)看作引起熱躍遷的原因,並且具體給出決定躍遷幾率的矩陣元:

$$\int \chi_{n'}^*(q) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[\int \varphi''^* \frac{\partial^2 \varphi'}{\partial q^2} dx + 2 \left(\int \varphi''^* \frac{\partial \varphi'}{\partial q} dx \right) \frac{\partial}{\partial q} \right] \right\} \chi_{n'}(q) dq, \quad (2.2)$$

其中 $\varphi(xq)$ 和 $\chi(q)$ 分別表示電子波函數和原子振動波函數, q 為振動的簡正坐標。一撇和兩撇分別表示兩個電子態; n', n'' 則是相應的振動量子數。

威廉姆則選擇了 TI^+ 替代 KCl 晶體中 K^+ 所形成的發光中心為研究的對象。這裏與發光有關的電子能級可以看作是 TI^+ 離子本身不同的電子態。他假設 TI^+ 在不同的電子態的影響只在於對於近鄰的作用能函數將各有所不同。因此,他把位形坐標具體化為 TI^+ 和近鄰 Cl^- 的距離,並且根據上述的概念,通過近似的量子力學計算,具體求出位形坐標圖。由已知的位形坐標圖綫,根據弗朗克-康登原理具體計算光譜分佈的道理是自明的。頻率和原子位形的對應關係,前面已經說過。為了得到強度分佈,只需要考慮到原子位形的統計分佈幾率和在各原子位形的躍遷幾率。一般常忽略決定光躍遷幾率的電矩矩陣元

$$M(\xi) = \int \varphi''^* (-ex) \varphi' dx \quad (2.3)$$

對位形 ξ 的倚賴關係:

$$M(\xi) \approx \text{常數}. \quad (2.4)$$

這樣光譜強度就完全可以由位形坐標的統計分佈幾率簡單地計算出來。如果兩個電子態的位形曲綫可以看作是相似的拋物綫,則得到的譜帶基本上是高斯型的¹⁾, 分佈的半寬為

$$W = 4(\Delta E \ln 2)^{1/2} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega \coth \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right]^{1/2}. \quad (2.5)$$

上式中 ΔE 便是前面討論過的躍遷後放出的彈性能(見圖1), ω 是振動的圓頻率。

上述根據弗朗克-康登原理由原子位形的統計分佈推導光譜的方法實際上相當於對原子運動作了一定的經典假設——躍遷後,處於很高的振動能級,因此運動近似是經典的。威廉姆和海布^[9] (M. H. Hebb) 也直接根據波函數計算了在各振動態之間的躍遷幾率,從而得到光譜分佈,結果和上述半經典理論是一致的。

威廉姆對 $\text{KCl} \cdot \text{TI}$ 的計算結果與實際的吸收和發射光譜符合得較好,因此引起了相當的重視,並且被用作半經驗性的理論,據以由實驗的光譜導出位形坐標曲綫^[10,11,12]。

上述的單坐標理論表面上雖然能夠給出定量的結果,但是在基礎上存在着一個嚴重的困難。因為即使只有一個與原子位形有關的參數直接影響電子態的能量,這個參數不可能同時恰好又是晶格振動的一個簡正坐標,因此不能像在上述理論中那樣看作一個獨立的振動坐標。這個困難實際上也很明顯地反映在威廉姆等的具體工作中。我們知道,僅僅是位形圖綫所給出的勢能並不能確定坐標的振動;譬如半寬公式(2.5)中的頻率就不

1) 嚴格地講,這裏的分佈是指吸收係數 $\alpha(\nu)$ 被頻率 ν 除,或輻射幾率被 ν^3 除。

能單純地由位形坐標曲綫得到。因此，在理論中還必須假設某一定的振子質量，然而這個質量的選擇實際上是任意的。另一方面，祇有一個位形參數與電子態有關的假設也是難於設想的。例如，在威廉姆所考慮的問題中，實際上至少也需要考慮 6 個獨立參數，因為， Tl^+ 和 6 個近鄰 Cl^- 之間的距離都是可以獨立改變的；阿基若維契考慮的問題中當然也存在着同樣的問題。

三、單頻率多坐標理論

上述理論的基本困難在於企圖以一個坐標形式地概括大量數原子的位形。別卡^[13]和作者^[14]結合着色心光譜的研究提出了更為澈底的理論，其中晶格離子的運動是以嚴格的格波振子形式加以描述的。雖然所考慮的是色心問題，但是理論方法和結果都具有一定的普遍性。除去比較一般性的前提：

晶格振動是簡諧的；電子和晶格的相互作用是線性的（對振子坐標）， (3.1)
理論最主要的限制是由於假設了色心電子主要祇和長縱光學波相互作用^[15]，因而使理論的分析方法和結果只適用於：

所有振子都具有相同的頻率。 (3.2)

在(3.1)和(3.2)的限制下，電子和晶格系統的哈密頓量可以寫為

$$\mathfrak{H} = H_e + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j F_j(x) q_j + \frac{1}{2} \sum_j \left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \omega^2 q_j^2 \right\} \quad (j = 1 \dots N), \quad (3.3)$$

其中 H_e 是電子哈密頓量，只與電子坐標 x 有關。雖然別卡的工作沒有指明絕熱近似，實際上別卡和作者的分析（在光躍遷問題上基本上是完全相同的）都是以絕熱近似為基礎，並且電子波函數採用 0-級近似。具體地講，便是忽略了電子波函數對於振子坐標的依賴關係：

$$\varphi(x, q_j) \approx \varphi(x). \quad (3.4)$$

按絕熱近似，對於一定的電子態 φ ，振動的波函數和系統的本徵值都可以由下列振動哈密頓量來決定：

$$H = \int \varphi^*(x q_j) \mathfrak{H} \varphi(x q_j) dx \approx \int \varphi^*(x) \mathfrak{H} \varphi(x) dx = \int \varphi^* H_e \varphi dx + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j A_j q_j + \frac{1}{2} \sum_j \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \omega^2 q_j^2 \right). \quad (3.5)$$

其中第一項與相互作用項中的

$$A_j = \int \varphi^* F_j(x) \varphi dx \quad (3.6)$$

都是與振子坐標 q_j 無關的常數。

如果在(3.5)式中介紹

$$q_j + \frac{A_j}{\omega^2 \sqrt{N}}$$

為變數，就可以把 q_j 的線性項吸收到振子哈密頓量中去。由這樣的考慮立刻可以用諧振子波函數 $\chi_n(q)$ 寫出系統的波函數：

$$\varphi(x) \prod_j \chi_{n_j} \left(q_j + \frac{A_j}{\omega^2 \sqrt{N}} \right); \quad (3.7)$$

相應的本徵值為

$$E = E(0) + \sum_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (3.8)$$

其中

$$E(0) = \int \varphi^* H_e \varphi dx - \frac{1}{2N} \sum_j \frac{A_j^2}{\omega^2}. \quad (3.9)$$

這些結果的涵義是明顯的：在電子雲 $|\varphi|^2$ 的影響下，晶格產生一定的形變，具體表現為振子平衡點移到 $-A_j/\omega^2\sqrt{N}$ ；出現在諧振子波函數內的變數正是以這新平衡點為原點的坐標，表現振動是環繞着新平衡點進行的。由於形變使系統的能量由

$$\int \varphi^* H_e \varphi dx$$

下降到(3.9)所給出的 $E(0)$ 。下面將稱 $E(0)$ 為電子態的平衡能量；系統的本徵值(3.8)除去這平衡能量外還包括着振動能。

光躍遷的幾率和電子電矩的矩陣元的平方成正比：

躍遷幾率

$$\propto \left| \int \prod_j dq_j \int dx x''^* \varphi''^*(xq_j) (-ex) \varphi'(xq_j) x' \right|^2. \quad (3.10)$$

在上述 0-級近似中， φ 與 q_j 無關，因此電子電矩對 x 積分後是一個常數，所以幾率決定於振動波函數之間的重疊積分：

躍遷幾率

$$\propto \left| \int x''^* x' \prod_j dq_j \right|^2 = \prod_j \left| \int x_{n_j''} \left(q_j + \frac{A_j'}{\omega^2\sqrt{N}} \right) x_{n_j'} \left(q_j + \frac{A_j'}{\omega^2\sqrt{N}} \right) dq_j \right|^2. \quad (3.11)$$

我們注意，係數 A_j 顯然是與電子態有關的[見定義(3.6)]，因此必須加撇標誌躍遷前後的電子態； n' 和 n'' 則表示躍遷前後的振動量子數。

為了得到光譜分佈，我們需要考慮所有躍遷能量等於指定的光子能 $h\nu$ 的各躍遷，並且計算它們的躍遷幾率(3.11)之和。躍遷能等於 $h\nu$ 的條件根據(3.8)式可以寫成

$$h\nu = E'' - E' = E''(0) - E'(0) + \hbar\omega \sum_j (n_j'' - n_j'). \quad (3.12)$$

換一句話說，一定的頻率 ν 相當於聲子總數改變某一定值 p ：

$$\sum_j (n_j'' - n_j') = p_0 \left(p = \frac{1}{\hbar\omega} \{ h\nu - (E''(0) - E'(0)) \} \right) \quad (3.13)$$

所以具體要解決的問題便是計算躍遷幾率(3.11)對於所有符合上列條件的末態 n_j'' 的總和。

在這裏值得回顧一下，在躍遷理論的發展中，首先存在着如何解決多聲子躍遷的問題。其次便是為了正確分析原子運動必須解決一個多坐標問題(坐標 q_j , $j=1, \dots, N$, N 實際上 $\rightarrow \infty$)。前面已經強調指出，多聲子問題的關鍵在於考慮到電子態對原子平衡位置的影響。由(3.11)，這一點看得很清楚：設想我們略去振子原點的改變 $A_j'/\omega^2\sqrt{N}$ 和 $A_j''/\omega^2\sqrt{N}$ ，那末由於正交關係，所有振動量子數都不能變($n_j'' = n_j'$)。換一句話說，沒有聲子的產生或消滅；同時(3.12)歸結為一條譜綫($h\nu = E''(0) - E'(0)$)。

多坐標問題表面上似乎增加了問題的困難，實際上坐標數目 $N \rightarrow \infty$ 為計算帶來一定的有利條件。我們可以把幾率公式(3.11)中的重疊積分展開為 $1/N^{1/2}$ 的泰勒級數，各

項的係數是 $\chi_{n''}$ 和 $\chi_{n'}$ 的各級微商之間的積分。利用振子波函數的熟知的性質很容易看到,如果 n'' 和 n' 相差 s ,則級數的首項為 $1/(N)^{s/2}$,平方後為 $1/N^s$ 。由這裏不難進一步證明,在考慮符合躍遷能條件(3.13)的各躍遷的總貢獻時,所有包含量子數 n_j 改變大於 1 的躍遷的貢獻在 $N \rightarrow \infty$ 時趨向於 0。由於這個緣故,對於給定的頻率 ν ,或者說,對於給定的聲子總數改變 p [見(3.13)],所有需要考慮的躍遷都可以概括為: n 個振子的量子數減 1,另外 $n+p$ 的量子數加 1, n 是一個任意數目。直接把所有這樣躍遷的貢獻加起來並沒有特殊困難,而且結果可以用解析形式表示,例如:

$$\frac{\text{吸收係數}\alpha(\nu)}{\nu} = \text{常數} \left(\frac{n+1}{n} \right)^{p/2} \exp \left\{ -(2n+1) \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \right\} I_p \left(2[n(n+1)]^{1/2} \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \right), \quad (3.14)$$

其中 n 為熱平衡時的平均量子數:

$$n = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1},$$

此外,

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 \left(\frac{A_j'' - A_j'}{\omega_j^2 \sqrt{N}} \right)^2. \quad (3.15)$$

如果振動頻率 ω 取為晶格的縱光學波頻率,那末在(3.14)中祇剩下一個物理參數 ΔE 。由於(3.15)式括號內的表達式便是在兩個電子態中振子原點之差,顯然 ΔE 正相當於討論賽茲-莫特理論時所提出的彈性能。具體地講, ΔE 就是經過了電子躍遷原子如果仍停留在原來的平衡位置所對應的彈性畸變能。在色心的情形,只要適當選擇 ΔE 的值就可以得到在各溫度都與實驗光譜分佈形狀符合的結果,如圖 2 所示¹⁾。

作者在上述工作^[14]中也考慮了熱躍遷的問題。決定躍遷幾率的矩陣元和單坐標的形式完全相似,只是必須對所有振子相加:

熱躍遷矩陣元

$$= \int \prod_j dq_j \chi'' \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \left[\int \varphi''^* \frac{\partial^2 \varphi'}{\partial q_j^2} dx + 2 \left(\int \varphi''^* \frac{\partial \varphi'}{\partial q_j} dx \right) \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \right\} \chi'. \quad (3.16)$$

假使採用 0-級近似完全忽略電子波函數 φ 對 q_j 的依賴關係,(3.16)將等於 0。因此,為計算熱躍遷,電子波函數至少須考慮到一級近似(包括 q_j 的綫性項)。在這一級近似中,(3.16)方括號內第一項為 0,第二項係數可以取為常數,因此矩陣元具有下列形式:

熱躍遷矩陣元

$$\cong \int \prod_j dq_j \chi'' \left\{ -\frac{\hbar^2}{\sqrt{N}} \sum_j P_j \frac{\partial}{\partial q_j} \right\} \chi' \quad (P_j \text{ 為常數}). \quad (3.17)$$

在熱躍遷中,系統能量保持不變,聲子總數的改變 P 必須恰好補償兩個電子態的平衡能量

* 按(3.14),峯值幾乎與溫度無關,為說明峯值的位移,圖 2 假設了兩電子態振動頻率稍有不同,這樣作未改變曲線的形狀。

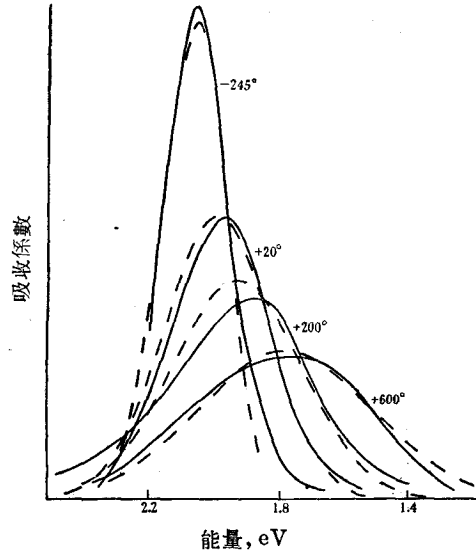


圖 2. KBr 色心吸收曲綫
——實驗,-----理論^[14] [$\Delta E = 22.4(\hbar\omega)$
 $E''(0) - E'(0) = 1.67 \text{ eV}, \omega = 3.0 \times 10^{13} / \text{秒}$]

差[見(3.12)]

$$p\hbar\omega = E''(0) - E'(0). \quad (3.18)$$

幾率的計算也就歸結為把(3.17)平方然後對所有聲子總數改變為 p 的躍遷相加。具體計算和光躍遷情況的主要區別在於積分中多了算符 $\partial/\partial q_j$ ，結果使我們也需要考慮量子數 n_j 改變2的躍遷。這雖然增加了具體分析的複雜性，但同樣可以得到解析的結果。

作者曾具體計算了色心由激發態通過熱躍遷而電離或回到基態的幾率，結果在很低溫度下遠遠小於由激發態發光而到基態的幾率。這一結果是和低溫下色心發光效率很低($\sim 1\%$)^[16,17]的實驗結果不一致的。這一點曾引起不少的討論^[18-20]，然而目前仍舊沒有澄清。

四、多頻率理論的發展

理論進一步的發展主要是集中在把理論普遍化到各振子頻率不相同的情形。別卡和克利佛格拉斯^[21,22] (М. А. Кривоглаз), 賴克斯^[23] (M. Lax), 久保亮五和澧沢^[24,25]針對這個問題提出了形式上有所區別，然而實質上十分近似的理論。

光躍遷和熱躍遷的問題基本上都歸結為如何計算下列躍遷能量在某一指定值 E 附近的各躍遷的矩陣元平方之和

$$F(E) = \frac{1}{\Delta E} \left\{ \sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}} \left[\sum_{n''}^{E < E_{n''} - E_{n'} < E + \Delta E} |\langle n'' | T | n' \rangle|^2 \right] \right\} \left(\sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

$$\left(\beta = \frac{1}{kT} \right),$$

其中我們也一併考慮了系統在各振動初態間的統計分佈。上式中 $\langle n'' | T | n' \rangle$ 表示在兩個電子態的振動波函數 $\chi''_{n''}$ 和 $\chi'_{n'}$ 之間的矩陣元。在光躍遷的情形， T 就等於電矩在電子波函數 φ'' 和 φ' 之間的積分；光吸收係數 $\alpha(\nu)$ 可以寫為

$$\frac{\alpha(\nu)}{\nu} = \text{常數 } F(h\nu). \quad (4.2)$$

在熱躍遷的情形， T 就是(3.16)彎括號內的算符，而熱躍遷的幾率等於

$$\frac{2\pi}{\hbar} F(0). \quad (4.3)$$

在這振子頻率不相同的情況下，計算的主要困難是如何去選擇符合能量限制 $E \rightarrow E + \Delta E$ 的各躍遷。上述作者所採取的辦法實際上都是避免了直接解決這個問題，而首先計算 $F(E)$ 的一定的變換式。

久保亮五和澧沢首先計算 $F(E)$ 的拉普拉斯變換式

$$f(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F(E) e^{-\lambda E} dE. \quad (4.4)$$

得到了 $f(\lambda)$ ， $F(E)$ 可以由下式計算：

$$F(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} f(\lambda) e^{\lambda E} d\lambda. \quad (4.5)$$

(4.4)式的積分顯然就等於(4.1)右端乘上 ΔE 和

$$\exp\{-\lambda E\} = \exp\{-\lambda(E''_{n''} - E'_{n'})\},$$

然後對所有可能的末態 n'' 相加:

$$f(\lambda) = \left\{ \sum_{n''} \langle n' | T | n'' \rangle e^{-\lambda E_{n''}} \langle n'' | T | n' \rangle e^{-(\beta-\lambda)E_{n'}} \right\} \left\{ \sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}} \right\}^{-1} \quad (4.6)$$

兩個括號內的表達式都可以很方便地用密度矩陣表示。如果 H' 和 H'' 分別表示對應於兩個電子態的振子哈密頓量:

$$H' = \int \varphi'^* \mathfrak{H} \varphi' dx; H'' = \int \varphi''^* \mathfrak{H} \varphi'' dx, \quad (4.7)$$

相應地可以定義密度矩陣

$$\rho'(s) = \exp\{-SH'\}; \rho''(s) = \exp\{-SH''\}, \quad (4.8)$$

s 表示任意的參數。由於(4.6)中, $n'' > n' >$ 和 $E_{n''}, E_{n'}$ 正是 H' 和 H'' 的本徵函數和本徵值,顯然可以把(4.6)寫為

$$f(\lambda) = \frac{Sp\{T\rho''(\lambda)T\rho'(\beta-\lambda)\}}{Sp\{\rho'(\beta)\}}, \quad (4.9)$$

其中 Sp 表示矩陣跡。

值得指出,(4.9)具有完全普遍的性質,並不要求對 H' 和 H'' 或 T 有任何特殊形式,因此原來哈密頓量 $\mathfrak{H}$ 也可以是完全任意的,不需要符合任何例如前節(3.1), (3.2), (3.3)這一類的前提。換一句話說,(4.9)體現了以絕熱近似為基礎的躍遷理論的一般形式。

由於諧振子的密度矩陣是知道的^[26], 因此只要在兩個電子態振動都可以看作是簡諧的(即可以忽略 H' 和 H'' 中的非簡諧性項),就可以具體把 $f(\lambda)$ 寫出來。例如,相當於上節討論的 0-級近似光躍遷理論(電子波函數 φ', φ'' 與振子坐標無關,兩個狀態的振子只有原點不相同),我們可以很直接地根據振子的密度矩陣按(4.9)寫出

$$f(\lambda) = |M|^2 e^{-\lambda(E''(0)-E'(0))} \exp \left\{ \frac{-1}{2\hbar} \frac{1}{N} \sum_j \frac{(A_j'' - A_j')^2}{\omega_j^3} [\sinh(\lambda\hbar\omega_j) + \right. \\ \left. + \left(\coth \frac{1}{2} \beta\hbar\omega_j \right) (1 - \coth \lambda\hbar\omega_j)] \right\} \quad (4.10)$$

其中和前節一樣 A_j'' 和 A_j' 表示 H'' 和 H' 中綫性相互作用項的係數, $E''(0)$ 和 $E'(0)$ 則表示兩電子態的平衡能量。當然這裏和前節不同,各頻率 ω_j 是不要求相等的。

賴克司的工作用了相同的方法,祇不過採取了福里哀變換的形式。但是,他的分析實質上只限於 0-級近似光躍遷的計算¹⁾。他不是引用密度矩陣的結果而是根據代遜(F. Dyson)關於序列化算符的理論得到與(4.10)等效的結果。

別卡和克利佛格拉斯關於光躍遷和熱躍遷的工作也都只限於最低一級的近似。為了選擇符合指定躍遷能量的各躍遷,他們設想所有躍遷能 $E_{n''} - E_{n'}$ 都是某一個微小能量 ϵ 的倍數。這樣,如果在(4.1)式右端引入因子

$$\xi^{(E_{n''} - E_{n'})/\epsilon},$$

並消除對加式的限制,就應得到一個 ξ 的幕級數。級數每一項的係數顯然代表相當於一定躍遷能的各躍遷的總貢獻。把某一項挑出的辦法是利用餘數定理;例如,對應於能量 E ,只要把上述加式乘上

$$\xi^{-(\frac{E}{\epsilon}+1)},$$

1) 另參見歐若克^[27]相似的工作。

再計算環繞 $\xi = 0$ 的迴路積分。這裏積分中的加式正相當於前面討論的變換式。

雖然，按久保亮五和澧沅澧的理論，只要振動是簡諧的，變換式總可以具體寫出來。然而，在一般情況並不能由此根據(4.2)就得到 $F(E)$ 的顯函數；即使對 0-級近似的情形（相當於兩電子態振子只有原點的差別），這也是不可能的（除去在某一些極端情況的漸近式）。到目前為止，唯一能求得精確解析結果的仍舊只是前節所討論的，所有頻率都相等的情況。但是變換式本身可以相當方便地用於直接分析光譜分佈的形狀^[28, 25]。如果把定義 $f(\lambda)$ 的(4.1)式展開為 λ 的泰勒級數：

$$f(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F(E) dE - \lambda \int_{-\infty}^{\infty} E F(E) dE + \frac{\lambda^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} E^2 F(E) dE + \dots, \quad (4.11)$$

立刻可以看到，由展開式各項的係數可以求出分佈的“重心”、平均平方偏差，以及依次的高級矩。

五、理論結果的概述

到目前為止，具體比較理論和實驗結果的工作還不是很深入的。在光躍遷的單頻率理論方面，別卡^[28, 29]和邁耶^[19, 20] (H. J. G. Meyer) 都作了一些分析。一般講，可以認為理論和實驗的光譜分佈形狀符合得比較好的。邁耶比較仔細地分析了色心譜帶寬和溫度的關係，認為上述 0-級理論需要修正，然而這個結論似乎還有待於商榷^[12]。此外，對光譜峯值隨溫度移動的原因，曾經提出不同的解釋^[13, 14, 27, 25]，目前也沒有肯定的結論。賴克斯和伯恩斯坦^[30] (E. Burstein) 用多頻率理論分析過原子晶體 Si 中 B 原子形成的類氢能級的吸收光譜。如果考慮到他們採用的哈密頓量是很粗糙的，則可以認為理論和實驗結果基本上是一致的。

關於熱躍遷，除去已經指出的有關色心發光效率的問題以外，在單頻率理論方面^[14, 31]，有伐西列夫 (H. D. Vasileff)^[31] 計算了 ZnS 中電子自陷阱能級激發的幾率，雖然看來是與實驗一致的，但可靠性實際上很難估計。在多頻率理論方面，格邁爾^[32] (H. Gummel) 和賴克司，久保亮五和澧沅澧都對原子晶體中類氢能級電子的激發幾率進行了具體計算。前者的工作比較仔細，考慮了雜質中心對釋放後的電子的庫倫作用；他們認為結果是和實驗一致的。

由於單坐標理論基礎雖然很不明確，然而却能較好地概括許多實驗事實，因此對闡明多坐標的系統理論結果與單坐標理論之間的聯繫是很有實際意義的工作。

在光躍遷方面，賴克司比較仔細地探索了這一問題^[33]。他的結論是，如果各振子頻率都比較接近，則在一定條件下，適當地選擇威廉姆理論中振子的質量就可以得到與嚴格理論相合的結果。所要求的一個基本條件可以解釋為躍遷後放出的彈性能 $\Delta E \gg$ 聲子能。

別卡和克利佛格拉斯^[21, 22]，邁耶^[20]，特別是久保亮五和澧沅澧^[25] 的工作，說明在高溫下多坐標理論的結果和位形坐標圖之間有密切的聯繫，並且賦予位形坐標圖定量的意義。

前面曾經指出，如果兩個電子態的位形坐標圖綫是相似的拋物綫，則光譜分佈是高斯型的。吸收峯值可以由圖 1 中兩曲綫頂點的能量差 ϵ_0 和彈性能 ΔE 表示為

$$h\nu_0 = \epsilon_0 + \Delta E. \quad (5.1)$$

而且按(2.5)，半寬在高溫 ($kT \gg \hbar\omega$) 顯然可以寫為

$$w \approx 4(\Delta E \ln 2)^{1/2} (kT)^{1/2}. \quad (5.2)$$

這是和多坐標理論(0-級近似)結果的高溫漸近式完全一致的。具體地講,這就是說,高溫下多坐標理論也給出接近高斯型的光譜,而且峯值與半寬與(5.1)和(5.2)相合,只要我們把位形坐標圖中的 ϵ_0 和 ΔE 與多坐標理論作下列明顯的聯繫: ϵ_0 取為兩個電子態的平衡能量差,

$$\epsilon_0 = E''(0) - E'(0), \quad (5.3)$$

ΔE 則取為多坐標理論中的彈性能:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 \left[\frac{A_j'' - A_j'}{\omega_j^2 \sqrt{N}} \right]^2. \quad (5.4)$$

另一方面,高溫下由狀態 $1 \rightarrow 2$ 的熱躍遷幾率的漸近式表明幾率與溫度有下列關係:

$$P \approx T^{1/2} e^{-\epsilon/kT}, \quad (5.5)$$

其中激活能可以根據(5.3)和(5.4)所定義的 ϵ_0 和 ΔE 寫為

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{(\epsilon_0 + \Delta E)^2}{4\Delta E}. \quad (5.6)$$

很容易由圖1的幾何證明,上式恰好等於曲綫交點S與圖綫1的頂點之間的能量差。這當然正好是簡單根據莫特的推測所應得到的結論。

理論究竟主要應循什麼方向進一步發展,在目前的科學工作中還看不到明顯的趨勢。值得指出,目前理論中存在着兩個帶有基本性質的問題有待於進一步研究。

按莫特理論,熱躍遷是通過位形曲綫交點進行的,而曲綫交點表示在這個位形兩個電子態是簡併的。在多坐標理論中,情況也是相似的。至少高溫下的躍遷也是發生在兩個電子態簡併的位形。這樣就產生了兩方面的問題:一方面,實際上一般並不會存在理論所設想的嚴格簡併的情況;另一方面,在電子態的能量很接近的情況下,以絕熱近似為基礎的分析是否成立也有待於澄清^[25]。

另一個問題是關於最具有重要實際意義的,電子為雜質能級俘獲,和相反的電子由陷阱激發的躍遷過程。過去關於這個過程的計算^[14,25,31,32]都簡單地忽略了在自由態的電子與晶格的相互作用;在一般情況下,這是與絕熱近似的前提不一致的(即使當作0-級近似!)^[15]。在這個意義上講,目前系統理論本身便未能認真照顧到電子態形成連續譜的情形。

當然更為明顯的工作是進一步進行理論和實驗的比較,並且分析由此產生的問題。這一問題涉及高級效應的分析以及關於電子態的具體模型的研究。例如,按照系統理論,如果我們計入電子波函數的一級近似,則電矩將包含振子坐標的綫性項,而相應的振子哈密頓量如(4.7)的二次項係數也將與電子態有關(即不僅是振子原點的問題)。兩者都可以引起光譜峯值隨溫度移動,以及修正光譜分佈的形狀。此外晶格振動的非簡諧性也可以引起相似的效果。一些具體問題的解決(如前面所提到的色心光譜的形狀和位移以及發光效率)實際上便歸結為這樣一些高級效應的分析。在另一方面,無論是為了針對具體問題進行定量的計算,或者是為了協助澄清有關高級效應的問題,都有必要探索有關束縛中心的性質、電子和晶格的互作用、以及晶格振動的具體形式等具體模型的問題。

這個報告主要是根據平時的瞭解寫成的。由於準備時間倉促,一些討論所及的問題和引證的結果都沒有能夠進一步考究以及與原始工作核對。這一點是應當特別說明的。

參 考 文 獻

- [1] Peierls, R., *Ann. d. Phys.* **13**, (1932), 905.
 [2] Möglich, F., Rompe, R., *Zeits. f. Phys.* **115** (1940), 707; **117** (1940), 119; *Phys. Zeits.* **41** (1940), 236; **44** (1943), 122.
 [3] Адировиц, Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов (1951) VI 章.
 [4] Frenkel, J., *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931), 1276.
 [5] Frenkel, J., *Phys. Zeits. d. Sowjetunion* **4** (1936), 158.
 [6] Seitz, F., *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 150; *Trans. Farad. Soc.* **35** (1939), 74.
 [7] Mott, N. F., *Proc. Roy. Soc. A* **167** (1938), 384; Mott, N. F., Gurney, R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals* (1940).
 [8] Williams, F. E., *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 457; *Phys. Rev.* **82** (1951), 281.
 [9] Williams, F. E., Hebb, M. H., *Phys. Rev.* **84** (1951), 1181.
 [10] Klick, C. C., *Phys. Rev.* **85** (1952), 154.
 [11] Klick, C. C., Shulman, J. H., *J. Opt. Soc. Am.* **42** (1952), 910.
 [12] Russel, G. A., Klick, C. C., *Phys. Rev.* **101** (1956), 1473.
 [13] Пекар, С. И., *ЖЭТФ* **20** (1950), 510.
 [14] Huang, K. (黃昆), Rhys, A., *Proc. Roy. Soc. A* **204** (1950), 406.
 [15] 見本期“極化子理論” §1.
 [16] Klick, C. C., *Phys. Rev.* **84** (1954), 1541.
 [17] Botden, Th. P. J., van Doorn, C. Z., Haven, Y., *Philips Res. Rep.* **9** (1954), 469.
 [18] Markham, J., *Phys. Rev.* **91** (1953), 1277.
 [19] Meyer, H. J. G., *Physica* **20** (1954), 181, 1016.
 [20] Meyer, H. J. G., Halbleiterprobleme, III (1956), 230.
 [21] Кривоглаз, М. А., Пекар, С. И., *Труды Института физики АН УССР* **B4** (1953), 37.
 [22] Кривоглаз, М. А., *ЖЭТФ* **25** (1953), 192.
 [23] Lax, M., *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1752.
 [24] Kubo, R., *Phys. Rev.* **86** (1952), 929.
 [25] Kubo, R., Toyozawa, Y., *Progr. Theo. Phys.* **13** (1955), 160.
 [26] 見 Husimi, K., *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **22** (1940), 406.
 [27] O'Roarke, R. C., *Phys. Rev.* **91** (1953), 265.
 [28] Пекар, С. И., Исследования по Электронной теории кристаллов (1951).
 [29] Пекар, С. И., *УФН* **50** (1953), 197.
 [30] Lax, M., Burstein, E., *Phys. Rev.* **100** (1955), 592.
 [31] Vasileff, H. D., *Phys. Rev.* **96** (1954), 603.
 [32] Vasileff, H. D., *Phys. Rev.* **97**, (1955), 891.
 [33] Gummel, H., Lax, M., *Phys. Rev.* **97** (1955), 1469.

討 論

程開甲 在強耦合中, 輻射阻尼作用很大, 應當考慮進去, 因此躍遷幾率便不能用 $|H_{AB}|^2$ 應計入阻尼, 由 Heitler-彭的積分方程決定 $|U_{AB}|^2$

$$U_{AB} = H_{AB} + \int i\pi\rho_c H_{AC} U_{CB} dE_C.$$

黃 昆 Давыдов 做了一些工作, 其中計入了阻尼; 由於沒有認真看完他的工作, 不能說出具體結果如何。

程開甲 躍遷矩陣元中應加入阻尼效應, 簡單考慮的結果, 可以用

$$\frac{(E_n - E_{n'})^2}{(E_n - E_{n'})^2 + \Gamma^2}$$

去乘躍遷矩陣元的平方, 這是正比於一個因子

$$e^{-\frac{(E_n - E_{n'})^2}{\sigma}}.$$

這樣，躍遷幾率的最大值不在 $E_n - E_{n'} = 0$ 處，由此可以說明色心峯值隨溫度的移動。我計算在很高溫度，位移 $\propto T^{\frac{1}{2}}$ 。

黃 昆 實際結果基本上和 T 成正比。

程開甲 你原來的的方法只能用在長波。 ω 的變化是在短波；而方法在這裏是不適用的，因為沒有考慮聲子間的反衝。

彭桓武 所謂方法是否指絕熱近似？

程開甲 用了一個相似於 Bloch-Nordsieck 的接觸變換，相當於略去聲子間的作用。

彭桓武 就是原點挪動的問題。

黃 昆 仍不了解這裏為何有反彈的問題。

程開甲 這個問題相當於把相互作用項 $q_k e^{ik \cdot x}$ 用配平方法併入振動能量 $\omega^2(q + A)^2$ 。A 是與 x 有關的。這種方法便是 Bloch-Nordsieck 方法略去了反彈。也就是這樣，人家批評 L. L. P 極化子沒有考慮入反彈，後來他們近似地把它考慮進去。

黃 昆 只要絕熱近似可以用，似乎這個問題不發生。

程開甲 就是這句話，絕熱近似不能用。

黃 昆 一般講來，在束縛電子問題中，反彈不產生問題，因為局部化的波函數包含有所有動量態，可以吸收任意反彈。其次，在這個問題之中，並不是電子發射聲子的問題，而是彈性平衡點的改變，因而有彈性能的釋放，以聲子形式出現，而且所放聲子總的動量為 0。