

多声子复合理论中绝热近似 是否失效的问题[†]

黄 昆

(中国科学院半导体研究所)

提 要

最近, C. H. Henry 和 D. V. Lang 发表的一文中声称, 在发生多声子跃迁的两个电子态的绝热势能位形曲线的交点附近, 绝热近似不再适用。本文指出, 他们的论断所依据的现象实际上只是反映了在上述交点附近, 由于测不准关系, 有一个小区域可以发生多声子跃迁, 而丝毫不说明绝热近似失效。本文以绝热近似为基础计算出的多声子跃迁几率实际上和他们所采用的理论方法给出的结果完全相同。进一步的讨论表明, 对于更普遍的情形, 他们的方法将不再适用, 而必须采用绝热近似, 解决消除在上述交点处两个态的简并问题。

作者曾结合 F 中心的问题, 在绝热近似的基础上, 提出电子通过多声子的吸收或发射^[1], 实现电子的无辐射跃迁的理论。Kubo 和 Toyozawa 进一步发展了这个理论^[2], 并给出明确的物理图象, 指出按照这个理论, 在高温度下跃迁是通过电子本征值作为晶格座标的函数的交叉点发生的。如果以一个单一的座标 Q 描述主要影响电子态的晶格位形, 这种情况可以用图 1 简单表示。本来晶格中的电子是和晶格运动相互作用的复杂体系; 按照绝热近似的理论, 可以把电子的本征函数和本征值看作晶格座标的函数。图 1 形象地表示, i 和 j 两个电子态作为晶格座标 Q 的函数, 它们在 C 点相交。按照上述理论, 电子在 i 、 j 两个态之间的无辐射跃迁就是在 Q_c 处发生的, 促使发生跃迁的微扰由下列算符描述

$$-\hbar^2 \left(\int \varphi_i^* \frac{\partial}{\partial Q} \varphi_j dx \right) \frac{\partial}{\partial Q}. \quad (1)$$

我们可以称之为“非绝热性”算符, 因为它反映了晶格以有限速度运动, 使绝热近似波函数(近似认为晶格运动相对电子运动来说是无限缓慢的)之间发生跃迁。

最近美国贝尔实验室的 C. V. Henry 和 D. V. Lang 在他们研究深能级的基础上, 发表了一篇很有份量的文章^[3], 论证一些重要的半导体的复合过程的机理就是上述理论提出的多声子跃迁。他们的文章不仅报道了大量关于载流子俘获截面的实验结果, 而且做了仔细的理论计算, 得到与实验一致的结果。他们的工作既引用

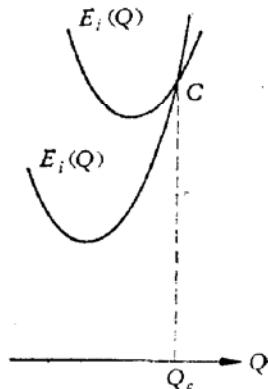


图 1

[†] 1979年10月19日收到。

了上述的理论，又做了重大的修改；他们所拟定的理论首先就是认为，在发生跃迁的能量交叉点（如图 1 的 C 点）的附近，绝热近似已经失效，不能采用。因为自从上面引述的早期工作以来，这个问题的研究一直是以绝热近似为基础的。所以，他们提出绝热近似不成立是一个很大的问题。这篇文章的目的就是来回答这个问题。所采用的方法是对他们的文章进行分析和对比。

他们主要考虑了一个类似图 1 的单坐标模型，所用的方法是半经典的，即把晶格坐标 Q 当作一个随时间变化的参数。他们假定只有在距交叉点一定距离的 Q_1 以外的范围才存在绝热近似波函数 $\phi_i(xQ)$ 、 $\phi_i(xQ)$ ，然后取在 Q_1 点的波函数 $\phi_i(xQ_1)$ 、 $\phi_i(xQ_1)$ 作为描述这两个态的基本波函数，把进入交叉点附近区后，超出 Q_1 点的相互作用

$$\Delta V = H_{el}(xQ) - H_{el}(xQ_1) \quad (2)$$

当作微扰； $H_{el}(xQ)$ 代表哈密顿量中电子和晶格运动的相互作用项。他们根据绝热近似在交点 C 附近失效的考虑，对 Q_1 选定了具体的数值（实际上，他们是确定了在 Q_1 处两个电子能级的差值），作为绝热近似适用的界限。这样他们计算了在 ΔV 微扰下， Q 每次经过交点值 Q_c ，发生从 $\phi_i(xQ_1)$ 到 $\phi_i(xQ_1)$ 跃迁的几率

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{|\langle j | \Delta V | i \rangle|^2}{|\dot{E}_t|} \right)_{Q_c}. \quad (3)$$

上式中， $|j\rangle$ 和 $|i\rangle$ 代表在 Q_1 的绝热波函数， \dot{E}_t 代表随 Q 通过 Q_c ，两个能级之差 E_t 的变化率。

容易想到，如果在 Q_c 附近绝热近似果真失效，而且 Q_1 代表其界限，那末 Q_1 的数值应当有明确的物理含义。根据这个想法去考察 Henry 和 Lang 的文章，就看到他们所给出在 Q_1 的两个能级的差 ϵ_1 为 0.06eV，而这个能量值又是从他们所用的下列参量等于 1 得到的

$$x = \frac{E_t - E_t}{(\pi\hbar\dot{E}_t)^{1/2}} \cong 1. \quad (4)$$

由这个式子得

$$\epsilon_1 = E_t - E_t \cong (\pi\hbar\dot{E}_t)^{1/2}. \quad (5)$$

对这个式子能否给予什么物理意义呢？测不准关系为此提供了一个线索： ϵ_1 划出了交点 Q_c 附近的一个区域，穿行这一区域所用时间显然可以写成

$$\Delta t = \frac{\epsilon_1}{|\dot{E}_t|}. \quad (6)$$

这意味着下列的测不准能量

$$\frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar |\dot{E}_t|}{\epsilon_1}. \quad (7)$$

由此可以看到，能量守恒并不要求无辐射跃迁恰好发生在两能级完全重合的交点 C，只要两能级的差在以下范围之内

$$E_t - E_t < \epsilon_1 = \frac{\hbar |\dot{E}_t|}{\epsilon_1} \quad (8)$$

就可能发生跃迁，而式 (8) 给出

$$\epsilon_1 = (\hbar |\dot{E}_t|)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

与 Henry 和 Lang 用以确定 ϵ_1 的公式(5)基本一致。

Henry 和 Lang 原来认为在以上能级差的范围内，绝热近似不再成立，其根据是他们发现在此范围内，微扰波函数开始偏离绝热近似波函数。以上根据测不准关系的推论则说明， ϵ_1 划出交点附近能发生跃迁的区域。由此看来，Henry 和 Lang 所发现波函数偏离绝热波函数正是理所当然的，这不过是反映由于发生跃迁而使波函数中引入了其它状态，而丝毫不意味绝热波函数本身失效。

所以，Henry 和 Lang 的理论和绝热近似只是代表了两种不同的近似方法：H-L 理论选用了 $\varphi_i(xQ_1)$ 和 $\varphi_j(xQ_1)$ 作为两个态的近似波函数，把进入 C 点附近的 ΔV 当作微扰，来计算两个态之间的跃迁几率；绝热近似的理论则以假设 Q 变化极缓慢的绝热近似波函数 $Q_i(xQ)$, $Q_j(xQ)$ 来近似描述两个电子态，把非绝热性算符当作微扰，来计算跃迁几率，并没有理由认为这两种做法是对立，相互排斥的。

既然如此，进一步必然要问，两种近似方法，究竟哪一种更为准确呢？对于单坐标的模型和简单的线性电子-晶格互作用

$$H_{cl}(xQ) = u(x)Q, \quad (10)$$

不难通过直接计算来比较这两种方法。

按照 H-L 理论

$$\Delta V = u(x)(Q - Q_1), \quad (11)$$

代入式(2)就得到跃迁几率

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle i|u|j\rangle|^2(Q_c - Q_1)^2}{[\langle j|u|i\rangle - \langle i|u|j\rangle]\dot{Q}}, \quad (12)$$

其中分母就是能量差的变化率 \dot{E} ，根据图 2 写出的。

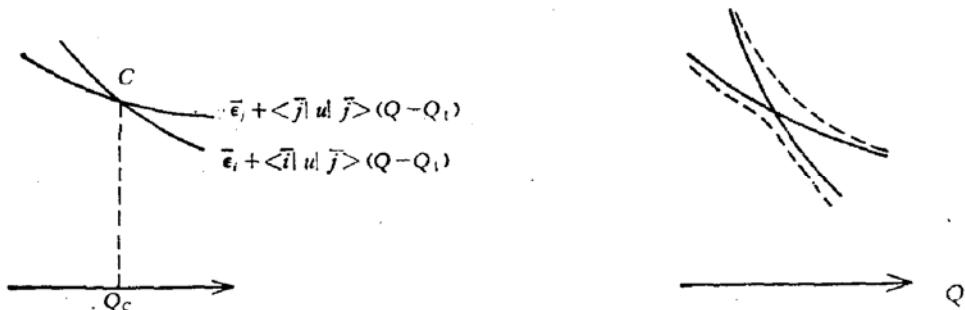


图 2

图 3

按照绝热近似的计算，可以直接应用朗道-里夫希兹的“量子力学”所给出的公式^[4]

$$W = \left[\frac{2\pi V^2}{\hbar \dot{Q} (F_2 - F_1)} \right]_{Q_c}, \quad (13)$$

式中 $(F_2 - F_1)$ 的涵义如下：

$$F_2 - F_1 = \frac{\partial}{\partial Q} (E_j(Q) - E_i(Q)). \quad (14)$$

V 就是非绝热性算符，但表示为一个经典力学量。我们选用 $\varphi_i(xQ_1)$ 和 $\varphi_j(xQ_1)$ 为 0-级波函数，以 $\Delta V = u(x)(Q - Q_1)$ 为微扰，用一级微扰求得绝热近似的波函数和本征值 $E_i(Q)$, $E_j(Q)$ ，图 2 所注明的就是这样得到的本征值，由此得

$$F_2 - F_1 = \langle j|u|i\rangle - \langle i|u|i\rangle \quad (15)$$

同样用这样的一级近似绝热波函数可以把非绝热性算符写出，并进一步表示成经典力学量如下：

$$V = \left[-i\hbar \frac{\langle i|u|i\rangle}{\epsilon_i} \right] \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q} \right] \rightarrow -i\hbar \frac{\langle i|u|i\rangle}{\epsilon_i} \dot{Q}. \quad (16)$$

利用前面的式(7)和式(9)，可以把上式写成

$$V = -i\langle i|u|i\rangle \Delta t \dot{Q}. \quad (17)$$

但是 Δt 就是 Q 从 Q_1 穿行到 Q_c 的时间，所以(17)式又可写成

$$V = -i\langle i|u|i\rangle (Q_c - Q_1). \quad (18)$$

把(15)和(18)代入跃迁几率公式(13)就得到

$$W = \frac{2\pi |\langle i|u|i\rangle|^2 (Q_c - Q_1)^2}{\hbar \dot{Q} [\langle j|u|i\rangle - \langle i|u|i\rangle]}. \quad (19)$$

我们看到，这个按绝热近似得到的结果和按 H-L 理论得到的结果(12)完全相吻合。当然，用两种不同的近似方法得到完全一致的结果，也表明所得结果是可信的。

Kubo 和 Toyozawa 还指出通过能量交叉点跃迁的另一个重要问题，即在交叉点两个能级的重合往往只是一级微扰理论的结果，进一步考虑微扰的作用将消除能级的简并，使两个能级分开，如图 3 所示。所以，正确的理论应当在消除这种简并的基础上来计算跃迁几率；以后在这方面有不少理论工作。所以，前面的讨论还留下一个费解的问题：为什么前面的理论没有考虑这个问题，然而却能得到相互一致，看来是可信的结果呢？

为了弄清这个问题，我们可以不用以上的一级近似绝热波函数，而是写出以 $\varphi_i(xQ_1)$ 和 $\varphi_j(xQ_1)$ 为基的 2×2 的哈密顿矩阵

$$\begin{pmatrix} \bar{\epsilon}_j + \langle j|u|i\rangle(Q - Q_1) & \langle j|u|i\rangle(Q - Q_1) \\ \langle i|u|i\rangle(Q - Q_1) & \bar{\epsilon}_i + \langle i|u|i\rangle(Q - Q_1) \end{pmatrix} \quad (20)$$

通过使它对角化，确定更精确的绝热波函数；这样做实际上就消除了原来在交叉点能级的重合，解对应于式(20)的久期方程得到相应的本征值：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [\bar{\epsilon}_j + \bar{\epsilon}_i + (\langle j|u|i\rangle + \langle i|u|i\rangle)(Q - Q_1)] \\ & \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} (\langle j|u|i\rangle - \langle i|u|i\rangle) \right]^2 (Q - Q_1)^2 + |\langle j|u|i\rangle|^2 (Q - Q_1)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (21)$$

在写出以上结果中，我们曾引用了一级近似能量在 $Q = Q_c$ 处相重合的条件：

$$\bar{\epsilon}_j + \langle j|u|i\rangle(Q_c - Q_1) = \bar{\epsilon}_i + \langle i|u|i\rangle(Q_c - Q_1). \quad (22)$$

我们可以区分两种极端情况：

A. 在式(21)根式内第二项和第一项比较可以忽略。很容易证明，在这种情况下，上述解将回到前面用的一级近似理论。从式(21)看到在跃迁区的边缘，即 $Q \cong Q_1$ 处，显然属于这种情形。

B. 在式(21)的根式内第一项和第二项相比可以忽略（在交点处 $Q \cong Q_c$ ，显然属于这种情形）。在这种情况下，波函数和由它得出的非绝热性算符都将与一级近似理论截然不同。例如，很容易验证，非绝热性算符中的系数

$$\left| \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial Q} \right| j \right\rangle \right|_c$$

将从

$$\frac{\langle i | u | j \rangle}{\langle i | u | i \rangle - \langle j | u | i \rangle} \frac{1}{Q_c}$$

改变成

$$\frac{\langle i | u | i \rangle - \langle j | u | i \rangle}{\langle i | u | j \rangle} \frac{1}{Q_c}.$$

因此，假使

$$|\langle j | u | j \rangle - \langle i | u | i \rangle| \gg |\langle j | u | i \rangle|$$

因而使从 Q_1 到 Q_c 的跃迁区的绝大部分都符合 A 的情况，则如前面所用的一级近似绝热理论将是成立的，H-L 理论当然也就成立。自由态和束缚态之间的跃迁（如 H-L 所考虑的载流子俘获过程）就是这种情形（因为 $\langle j | u | i \rangle$ 中将由于自由态包含一个 $1/\sqrt{N}$ 的归一化因子）。但是在一般的情况下，就必须按照去掉能级交叉的精确理论来分析问题；因为，从跃迁区边缘到 Q_c ，情况从 A 变到 B，所以，在理论中也不能简单地把非绝热算符取其在 Q_c 的值。

参 考 文 献

- [1] K. Huang and A. Phys., Proc. Roy. Soc. (London) A204, (1950), 406.
- [2] R. Kubo and Y. Toyozawa, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 13, (1955), 160.
- [3] C. H. Henry and D. V. Lang, Phys. Rev., B15, (1977), 989.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, Quantum Mechanics (Pergamon Press, 1958), 309.

ON THE APPLICABILITY OF THE ADIABATIC APPROXIMATION IN MULTI-PHONON RECOMBINATION THEORY

Huang Kun

(Institute of Semiconductor, Academia Sinica)

Abstract

A recent paper by C. H. Henry and D. V. Lang claims that the adiabatic approximation breaks down in the neighbourhood of the intersection of the adiabatic potential curves for the two electronic states, between which multiphonon transitions occur. It is shown that their claim is not justified; what they consider to be the sign of failure of the adiabatic approximation is no more than an indication of the fact that owing to the uncertainty principle, there is a finite neighbourhood around the above mentioned point of intersection, throughout which multi-phonon transitions can occur. Direct calculation of the multi-phonon transition probability on the basis of the adiabatic approximation gives in fact a result identical with the result obtained with their version of the theory. Further discussions contend that in more general situations Henry and Lang's formulation of the theory will no longer be applicable and a proper adiabatic approximation treatment by first lifting the degeneracy at the intersection point will be necessary.