

## 杂质中心吸收宽带的电声子耦合问题(II)\*

顾 世 杰  
(中国科学院)

### 提 要

在这篇文章中,我们用一维晶格模型讨论了杂质中心电声子耦合强度的问题。用场论方法严格地解得了含杂质晶格之运动方程的本征函数。由此得到了电声子耦合强度的解析表示式,它是用声子的波数  $k$ 、表示相互作用范围的参量  $\lambda$  以及杂质参量  $P = r'/r$  解析地表示出来的。其中  $r'$  和  $r$  分别为杂质与近邻之间和一般近邻之间的力常数。对结果的分析表明,只改变质量的杂质不影响电声子耦合;导致力常数变化的杂质对电声子耦合有显著的影响。当有奇的局域模出现时,在离子晶体中它对带宽的贡献可以比带内模的贡献大很多。尤其是在离子晶体中有可能出现所谓“临界散射”,这时带内模的贡献可能变得很小,而主要的贡献几乎全来自于局域模。相反地,在非极化晶体中,局域模的贡献一般是很小的。文中最后讨论了由一维模型得到的结论对于三维晶体可能有的意义。

### 一、引 言

在文献[1]中使用对称驻波方法,分析了掺杂离子晶体吸收(或荧光)宽带的一些问题,并对电声子耦合强度与纵波声子的波长之间的函数关系作了定性的估计。本文将利用一维模型来进行具体的计算<sup>1)</sup>。

由于多模多频率理论<sup>[2-4]</sup>的具体计算十分困难,以及 Russell 和 Klick<sup>[5]</sup>的  $F$  心实验数据与单频率公式

$$m^2 = \epsilon^2 \frac{\hbar}{2\omega} \coth \frac{1}{2} \beta$$

似乎符合得不错,因而文献上颇为普遍地存在着这样一种倾向,即希望单频率公式具有确实的理论基础。杂质对格波的影响如果形成局域模<sup>[6]</sup>,其振幅集中在杂质中心的近邻离子上,因之早有人<sup>[7]</sup>猜测过,单一频率处理的合理性就在于局域模与电子的耦合对带宽和吸收强度的贡献远远超过全部带内模的总和。虽然文献[5]中用单频率公式和  $m^2$  对  $T$  (温度)的实验曲线算出的所谓有效频率都在卤化碱晶体格波的连续带内,上述猜测仍引起人们的兴趣。过去有过不少的议论;由于未曾认真进行计算,不只有没有得到可靠的结论,而且还引入了一些不正确的论点。

我们知道,杂质对频谱的影响除了有可能产生分立能级(局域模)以外,对带内能级只产生  $1/N$  的相对改变。然而,杂质使本征振动的模式产生的改变却是不可忽视的。其结

\* 1964年5月23日收到。

1) 我们的工作可以说是文献[1]的继续,有关的物理前提请参看文献[1]。已在文献[1]中用过的符号这里也就不再定义了。

果可能导致电声子耦合发生显著的变化。所以要想解决杂质中心中的电声子耦合强度的问题,首先要完全地解出含杂质晶格的运动方程的本征函数。

我们认为,能否得到含杂质晶格的运动方程的本征函数,是能否正确解决电声子耦合问题的关键。本文用一维模型计算的结果即将具体表明这一事实。过去曾经有人试图阐明这一问题,但均未获得有意义的成果。例如, Rosenstock 和 Klick<sup>[8]</sup> 没有求出振动模的本征函数,就想解决局域模对带宽的贡献问题。在估计带内模对带宽(他们实际计算的是最近邻离子相对中心的位移)的贡献时,他们以理想晶格的奇(antisymmetric)对称<sup>1)</sup>的振动模作为对象,而在估计局域模的贡献时,他们却采用了偶(symmetric)对称的局域模波函数。由文献[1]可知这种模对电声子耦合产生的带宽是根本没有贡献的。因此,他们得出的带内模对带宽的总贡献同局域模的贡献有同数量级的结论是当然不能成立的。事实上,他们把前者估计大了,把后者搞错了。

我们在工作过程中,看到了 Casselman 和 Markham<sup>[9]</sup> 的文章。他们也认识到了杂质对晶格振动的本征函数(他们称之为本征矢量“eigenvector”)的影响,并曾试图考虑这种影响,但没有能解得含杂质晶格的运动方程的全部本征函数。他们一方面指出偶模的贡献很小(实际上在他们的模型中为零),另一方面,又采用了由 Montroll<sup>[6]</sup> 得到的同位素杂质的一维晶格的偶对称本征函数。问题出在他们的(17)式中的乘积项原应是向量的点乘积,而他们误认为数乘积了。因此,原来应对正、负  $l$  是抵消的贡献,却变成了二倍那么大。下面我们将看到,对电声子耦合有影响的是杂质引起的力常数的改变,而不是质量的改变,因而同位素杂质不影响电声子耦合。因此 Casselman 和 Markham 的文章绝大部分是错的。

在第二节中我们计算了理想晶格中电声子耦合的强度。除了作为同以后有杂质时的电声子耦合强度作比较之外,其本身也有一定的物理意义。在第三节中得到了含杂质一维晶格运动方程的本征函数。第四节中得到了杂质中心的电声子耦合强度的解析表达式。在那一节中对有关问题作了详细的讨论。最后在第五节中作了一个全面的总结和讨论了由一维模型得出的结论对三维晶体可能有的意义。

## 二、理想晶格中的电声子耦合强度

我们采取一维单原子链的模型。原子的质量为  $m$ , 考虑最近邻相互作用,用  $\gamma$  表示力常数。采取这样理想的模型,一方面是由于它的某些结果定性地适用于三维实际晶体,而最主要的是,在下面我们将看到,由于一维的特殊简单性,所有公式都可以解析地得到,因而能对有关现象的物理本质做到尽可能仔细的分析。考虑到对于  $m_1 = m_2$  的双原子晶格,其振动谱和模同单原子(质量为  $m_1$ ) 晶格是一样的,因此,在作了一些补充说明之后,结果适用于双原子晶格。

我们从带宽平方(二次矩)的表示式<sup>[10]</sup>

$$m^2 = \sum_k \epsilon_k^2 \frac{\hbar}{2\omega_k} \coth \frac{1}{2} \beta_k, \quad \beta_k = \frac{\hbar\omega_k}{KT} \quad (1)$$

1) 我们这里说的奇(偶)对称的模相当于文献[1]中的所谓属于格位羣的偶(奇)表示的模。

出发, 其中

$$s_k^2 = \left| \sum_{n \neq 0} (\mathcal{E}'_n - \mathcal{E}''_n) \mathbf{S}_k(n) \right|^2, \quad (2)$$

$\mathcal{E}'_n$  和  $\mathcal{E}''_n$  是杂质中心上电子<sup>1)</sup>在初态和末态时作用在第  $n$  个格点上的力 (假定坐标原点是取在杂质中心上),  $\mathbf{S}_k(n)$  是一正交完备组, 正则坐标  $q_k$  就是晶格位移  $\mathbf{U}(n)$  按这一完备组展开的系数

$$\mathbf{U}(n) = \sum_k \mathbf{S}_k(n) q_k. \quad (3)$$

通常以行波作正则坐标展开, 则在理想晶格中,

$$\mathbf{S}_k(n) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \mathbf{e}_k e^{ik \cdot \mathbf{n}}, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{e}_k$  为极化向量,  $N+1$  是原子的个数. 在一维的情况下,  $\mathbf{S}_k(n)$  的形式为

$$\mathbf{S}_k(n) = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} S_k(n) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} e^{ikn}, \quad (5)$$

$k$  的区域在  $-\pi$  和  $\pi$  之间<sup>2)</sup>. 在含有杂质时  $\mathbf{S}_k(n)$  的形式将在下一节中求出.

(1) 式的第一个因子  $s_k^2$  [参看(2)式] 表征波数为  $k$  的声子同电子的耦合强度, 而(1)式其余的因子是在温度  $T$  时  $q_k^2$  按玻色分布的平均值 (表征参加耦合的  $k$  声子数目的多少).

为了求得电声子耦合强度  $s_k^2$ , 除了下面要求的含杂晶格的  $\mathbf{S}_k(n)$  以外, 还必须知道  $\mathcal{E}'_n$  的形式. 到目前为止, 就是给定一个具体的问题, 也无法正确地求得  $\mathcal{E}'_n$  的形式. 所以要在我们现在的一般理论中给出正确的  $\mathcal{E}'_n$  更是不可能的. 幸好我们的主要兴趣是在电声子耦合的声子方面, 因此, 我们只要 (实际上也是只能!) 抽出  $\mathcal{E}'_n$  的最一般的特点就可以了. 我们现在取一个各向同性的、以  $n$  的指数形式衰减的表示式

$$\mathcal{E}'_n = (\mp)^n \frac{\mathbf{n}}{|n|} a_n e^{-\lambda|n|} \quad (6)$$

(-)号对应离子晶体; (+)号对应非极化晶体 (以后如不特别标明的话, 表达式中上面一个号代表离子晶体的, 下面一个号代表非极化晶体的). 即使这样,  $a_n$  的形式如果不知道, 在(2)中对  $n$  求和是无法进行的, 因此我们进一步用一平滑的指数函数来代替(6), 即令  $a_n$  为一同  $n$  无关的常数. 这样做只会对最后结果带来定量上的小的修正, 而不会影响到定性的结论 (看下面的讨论). (6) 中的  $1/\lambda$  标志杂质中心上的电子同晶格相互作用的范围.  $\lambda$  越大表示这种相互作用越局域在杂质的近邻. 反之,  $\lambda$  越小表示这种相互作用越扩展. 一般地, 处于初态和末态的电子同晶格相互作用的范围是差不多的<sup>3)</sup>, 所以我们可以简单地把  $(\mathcal{E}'_n - \mathcal{E}''_n)$  写成

$$(\mathcal{E}'_n - \mathcal{E}''_n) = (\mp)^n \frac{\mathbf{n}}{|n|} a e^{-\lambda|n|}. \quad (7)$$

1) 这里指的是杂质中心上那些在吸收或发光过程中发生跃迁的电子.

2) 我们令晶格常数  $a = 1$ .

3) 例如在一离子晶体中, 电子无论在初态还是在末态, 它同晶格相互作用的范围都是 (譬如同非极化晶体相比) 比较局域的, 在这意义上我们说它们是差不多的. 而我们以后的结论也只反映到这一步. 不作这种假定同样可以完成以下的计算, 除了麻烦一些和结果有一小的定量上的修正以外, 定性的结果是完全一样的.

把(5)和(7)代入(2),得到在不計杂质对晶格振动的影响(下称理想晶格)时电声子耦合强度的解析表达式为

$$\begin{aligned} \epsilon_k^2 &= a^2 \left| \sum_{n>0} (\mp)^n e^{-\lambda n} [S_k(n) - S_k(-n)] \right|^2 \\ &= \frac{4a^2}{N+1} e^{-2\lambda} \frac{\sin^2 k}{(1 \pm 2 \cos k e^{-\lambda} + e^{-2\lambda})^2} \end{aligned} \quad (8)$$

从(8)的右边第一式包含因子  $[S_k(n) - S_k(-n)]$  可以清楚地看到,当把  $S_k(n)$  組成对称駐波后只有奇模才参加电声子耦合。这是文献[1]中对称分析所得結論的一个特例。

公式(8)解析地表示了电声子耦合强度同声子波数  $k$  和  $\lambda$  之間的关系。图 1(a) 用曲线表示了  $\lambda = 0.1, 0.5, 1$  和  $4$  四种情况的相对强度  $\epsilon_k^2/\epsilon_{\max}^2$  同  $k$  (只画了  $0 \rightarrow \pi$  之間,  $-\pi \rightarrow 0$  的区域是对称的) 的关系。图是相应于离子晶体 [在(8)中取+号] 画的。因此在这里我們必須对双原子晶格和单原子晶格的波数之間的关系作一简单說明。

以上計算等于是对单原子晶格进行的,其頻譜只有声頻支, Brillouin 区是  $-\pi \rightarrow \pi$ 。在作为双原子晶格( $m_1 = m_2$ )时<sup>1)</sup>,晶格常数大了一倍, Brillouin 区不变,而頻譜有声頻支和光頻支。从頻譜和振动位相的討論<sup>2)</sup>,可以得出二者的关系是:双原子晶格的声頻支( $-\pi \rightarrow \pi$ )同单原子的在  $-\frac{\pi}{2} \rightarrow \frac{\pi}{2}$  間的声頻支等价;双原子晶格的在  $-\pi \rightarrow 0$  之間的一段光頻支同单原子晶格的在  $\frac{\pi}{2} \rightarrow \pi$  之間的一段声頻支等价;而  $0 \rightarrow \pi$  段的光頻支同单原子晶格在  $-\pi \rightarrow -\frac{\pi}{2}$  段的声頻支等价。

根据上面的說明,图 1 b 表示了  $m_1 = m_2$  的离子晶体中相对强度  $\epsilon_k^2/\epsilon_{\max}^2$  同  $k$  的关系。

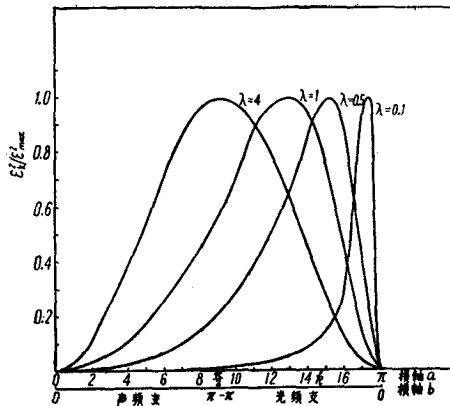


图 1 理想(离子)晶体中电声子耦合的相对强度同波矢  $k$  的关系 ( $\lambda = 0.1, 0.5, 1, 4$ )。a (上面一横轴)——单原子晶格; b (下面一横轴)—— $m_1 = m_2$  的双原子晶格

离子晶体中,电子晶格相互作用是很局域的<sup>[2]</sup>,因此在考虑声子对带宽的影响时不能忽略声頻支的貢獻。

1) 对于  $m_1 \neq m_2$  时,下面结果依旧(定性地)成立。  
2) 有关的讨论可以參看固体物理的参考书(如[1])。

从这上面可以看到,离子晶体中的耦合优势(即較强的耦合)总发生在光頻支中(注意我們現在討論的是理想晶格,当考虑到杂质的影响时,这种优势会被移向声頻支,參看第四节中的討論)。当相互作用越扩展( $\lambda$  越小)时,耦合优势就越移向长波(小  $k$ ) 光頻声子。当互作用十分扩展时,就只有  $k$  在靠近零的一小段区域中的声子才有很大的耦合强度,而其它声子的耦合强度近于零。反之,当相互作用太局域时( $\lambda$  很大)声頻支的耦合强度同光頻支的差不多了。而在对带宽的貢獻中,由于声頻支的能量低,激发的声子数多,因此这时声頻支对带宽的貢獻反而大于光頻支的貢獻。我們知道,在离

对于非极化晶体, (8)中取(-)号, 这相当于把  $k$  变成  $(\pi - k)$ , 因此只要把图 1 绕  $\pi/2$  处的垂线转  $180^\circ$  就得到了表示非极化晶体中相对耦合强度同  $k$  的关系. 图 1b 的声频支同光频支对换了一下, 因而情况正好同离子晶体的相反. 当相互作用很扩展时只有长波声频支起主要作用, 光频支的作用完全可以略去. 这就表达了 Lax<sup>[12]</sup> 在讨论半导体硅中的杂质能级致宽时只考虑长波声频支而略去光频支的作用的合理性.

在下面, 所有的公式和图都是对单原子晶格在  $0 \rightarrow \pi$  间的  $k$  作出的, 而在讨论时我们总把  $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$  段看成双原子晶格的声频支, 简称声频支; 把  $\frac{\pi}{2} \rightarrow \pi$  段看成双原子晶格的光频支 (注意是  $-\pi \rightarrow 0$ ), 简称光频支.

### 三、含杂晶格的运动方程的本征函数

为了求得杂质中心的电声子耦合强度, 我们必须把格点的位移按含杂质晶格的运动方程的本征函数作正则坐标展开. 我们令此时的  $S_k(n)$  为  $\Phi_k(n)$ .  $\Phi_k(n)$  的求得不但是解决我们这儿的问题的关键步骤, 求解  $\Phi_k(n)$  本身也是含杂质晶格动力学中一个有意义的问题. 至今也只有做到形式上的解, 我们将在这一节中把  $\Phi_k(n)$  最后地用  $k$ 、 $n$  和杂质参量解析地表示出来.

一个一维的链, 共有  $N + 1$  个原子,  $N$  被假定为偶的. 在中点放一质量为  $m'$  的杂质中心, 它同近邻原子间的力常数为  $\gamma'$ , 下面两个量就是我们以后常用的杂质参量:

$$Q = m'/m, \quad P = \gamma'/\gamma. \quad (9)$$

在计算过程中我们令  $N$  有限, 而在最后总是使  $N \rightarrow \infty$ , 用积分运算来代替求和运算. 这样, 杂质对频谱的影响只剩下在连续带外产生分立的能级, 而对带内的频率没有影响, 即含杂晶格的色散定律同理想晶格的一样 (因为杂质对带内频谱的影响是  $1/N$  的变化, 在  $N \rightarrow \infty$  时, 这种变化趋于零).

我们很容易写出上述含杂质晶格的运动方程为<sup>1)</sup>

$$m\omega^2 u_n = \sum_{n'} A(n - n') u_{n'} + \sum_{n'} V(n - n') u_{n'}, \quad (10)$$

其中

$$A(n - n') = -\gamma(\delta_{n+1, n'} - 2\delta_{n, n'} + \delta_{n-1, n'}), \quad (11)$$

$$V(n - n') = (\gamma - \gamma') \left[ \delta_{n, -1} \delta_{n', 0} + \delta_{n, 0} \delta_{n', -1} - \delta_{n, -1} \delta_{n', -1} - \delta_{n, 1} \delta_{n', 1} + \delta_{n, 0} \delta_{n', 1} + \delta_{n, 1} \delta_{n', 0} + \left( \frac{\omega^2(m - m')}{\gamma - \gamma'} - 2 \right) \delta_{n, 0} \delta_{n', 0} \right]. \quad (12)$$

(10)中  $A$  是理想的部分, 而  $V$  是杂质所引起的. 为了求解运动方程(10)的本征函数, 我们将采用文献[13]和[14]中的方法. 为此把(10)式写成 Schrödinger 方程的形式

$$m\omega^2 u = \mathcal{H} u = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}') u, \quad (13)$$

$\mathcal{H}_0$  和  $\mathcal{H}'$  的矩阵元为

$$(\mathcal{H}_0)_{nn'} = A(n - n'); \quad (\mathcal{H}')_{nn'} = V(n - n'). \quad (14)$$

1) 从(10)–(17)式已见于王清月, “晶格中杂质原子导致的不稳定局域振动”(中国科学技术大学 63 级毕业论文, 未发表).

再把(13)变到二次量子化表象中去,为此令

$$a = \sum_k u_k b_k, \quad a^\dagger = \sum_k u_k^* b_k^\dagger, \quad (15)$$

其中  $b_k$  和  $b_k^\dagger$  是消灭算符和产生算符,满足对易关系

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}. \quad (16)$$

而基矢  $u_k(n)$  是理想晶格运动方程的解,它满足

$$m\omega^2(k)u_k(n) = \sum_{n'} A(n-n')u_k(n'), \quad (17)$$

具有平面波的形式

$$u_k(n) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} e^{ikn}, \quad (18)$$

其色散定律为

$$m\omega^2(k) = 2\gamma(1 - \cos k). \quad (19)$$

当  $k = \pm\pi$  时,达到最大频率(带顶)

$$\omega_L^2 = 4\gamma/m. \quad (20)$$

在我们以后的表达式中常要用到一个无量纲的平方频率

$$f = \omega^2/\omega_L^2 = (1 - \cos k)/2. \quad (21)$$

在作了变换(15)以后, Schrödinger 方程(13)变成

$$mu^2|\Phi\rangle = \mathcal{H}|\Phi\rangle, \quad (22)$$

其中

$$\mathcal{H} = \sum_k m\omega^2(k) b_k^\dagger b_k + \sum_{k,k'} V_{kk'} b_k^\dagger b_{k'}, \quad (23)$$

和

$$V_{kk'} = \sum_{n,n'} u_k^*(n)V(n-n')u_{k'}(n'). \quad (24)$$

把(12)和(18)代入(24),得到具有可分形的  $V_{kk'}$ :

$$V_{kk'} = \sum_j V_k^j V_{k'}^j, \quad j = 1, 2, \dots, 5. \quad (25)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} V_k^1 &= \sqrt{\frac{2(\gamma - \gamma')}{N+1}} i \cos k, \\ V_k^2 &= \sqrt{\frac{4(\gamma - \gamma')}{N+1}} \cos^2 \frac{1}{2} k, \\ V_k^3 &= \sqrt{\frac{4(\gamma - \gamma')}{N+1}} i \sin^2 \frac{1}{2} k, \\ V_k^4 &= \sqrt{\frac{(m - m')\omega^2 - 2(\gamma - \gamma')}{N+1}}, \\ V_k^5 &= \sqrt{\frac{2(\gamma - \gamma')}{N+1}} i \sin k. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

哈密顿(23)的形式表明,系统的动量  $k$  是不守恒的,而  $b$  粒子数是守恒的,所以  $|\Phi\rangle$

的解可按  $b$  粒子数算符的本征值来标记. 运动方程(10)的本征函数相当于单粒子的  $|\Phi\rangle$ . 它可以写成<sup>[13]</sup>

$$|\Phi\rangle = \sum_k \varphi_k b_k^\dagger |0\rangle, \quad (27)$$

其中  $|0\rangle$  代表真空态

$$b_k |0\rangle = 0, \text{ 对所有的 } k,$$

把(27)代入(22), 得到  $\varphi_k$  所要满足的方程

$$m(\omega^2 - \omega^2(k))\varphi_k = \sum_{k'} V_{kk'}\varphi_{k'}. \quad (28)$$

进一步的处理对于带内散射解( $\omega^2 \leq \omega_L^2$ )和带外局域解( $\omega^2 > \omega_L^2$ )是不同的.

我们先来讨论带内散射解, 按场论中的形式散射理论<sup>[15]</sup>,  $\varphi_k$  可写成

$$\varphi_k = \delta_{kk_0} + \frac{1}{m(\omega^2(k_0) - \omega^2(k)) + i\varepsilon} \sum_{k'} V_{kk'}\varphi_{k'}, \quad (29)$$

$+i\varepsilon$  代表散射的射出波 (outgoing wave).

利用  $V_{kk'}$  的可分性[看(25)式], 在(29)二边乘以  $V_k^i$  后再对  $k$  求和得到

$$\sum_k V_k^i \varphi_k = V_{k_0}^i + \sum_j \sum_k \frac{V_k^i V_k^j}{m(\omega^2(k_0) - \omega^2(k)) + i\varepsilon} \sum_{k'} V_{k'}^j \varphi_{k'}. \quad (30)$$

令

$$\sum_k V_k^i \varphi_k = x_i,$$

那么(30)式变成

$$\sum_j (\delta_{ij} - G_{ij}(k_0))x_j = V_{k_0}^i, \quad i = 1, 2, \dots, 5. \quad (31)$$

其中

$$G_{ij}(k) = \sum_{k'} \frac{V_k^i V_{k'}^j}{m(\omega^2(k) - \omega^2(k')) + i\varepsilon}. \quad (32)$$

(31)是  $x_j$  的五阶联立方程, 其解为

$$x_j = D_j(k_0)/D(k_0), \quad (33)$$

其中  $D(k)$  是一五阶行列式

$$D(k) = |\delta_{ij} - G_{ij}(k)|. \quad (34)$$

而  $D_j(k)$  是用  $V_k^j$  代替  $D(k)$  中第  $j$  列的元素后得到的五阶行列式.

有了  $x_j$  以后, (29)成为

$$\varphi_k = \delta_{k,k_0} + \frac{1}{D(k_0)} \sum_j \frac{V_k^j D_j(k_0)}{m(\omega^2(k_0) - \omega^2(k)) + i\varepsilon}. \quad (35)$$

把(35)代入(27), 得到散射波的本征函数

$$|\Phi_k\rangle = b_k^\dagger |0\rangle + \frac{1}{D(k)} \sum_j \sum_{k'} \frac{V_{k'}^j D_j(k)}{m(\omega^2(k) - \omega^2(k')) + i\varepsilon} b_{k'}^\dagger |0\rangle, \quad (36)$$

变到坐标表象中去, 则为

$$\Phi_k(n) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \left[ e^{ikn} + \frac{1}{D(k)} \sum_j \sum_{k'} \frac{V_{k'}^j D_j(k)}{m(\omega^2(k) - \omega^2(k')) + i\varepsilon} e^{ik'n} \right]. \quad (37)$$

对于带外局域解,可直接把(28)式左边的  $m(\omega^2 - \omega^2(k))$  移至等式右边的分母上,然后按得到(37)式的完全相同的步骤,得到局域模波函数

$$\Phi_l(n) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_i \sum_k \frac{V_k^i y_i}{m(\omega_i^2 - \omega^2(k))} e^{ikn}, \quad (38)$$

其中  $y_i$  是齐次方程

$$\sum_j \left( \delta_{ij} - \sum_k \frac{V_k^i V_k^j}{m(\omega^2 - \omega^2(k))} \right) y_j = 0 \quad (39)$$

的解。要(39)式有非零解,就一定要

$$\left| \delta_{ij} - \sum_k \frac{V_k^i V_k^j}{m(\omega^2 - \omega^2(k))} \right| = 0. \quad (40)$$

(40)就是局域模存在的条件,从中解得局域模的频率  $\omega_l$ 。从(39)解得的  $y_j$  有一个是任意的,它由规范条件

$$\sum_n \Phi_l^*(n) \Phi_l(n) = 1 \quad (41)$$

来确定。

在文献[14]中我們已經証明了波函数(37)和(38)是正交规范的,它们构成一个正交完备组。

要得到波函数的最后形式,必须算出  $D(k)$  和  $D_j(k)$  以及完成(37)中对  $k'$  的求和。为此,首先要算出  $G_{ij}(k)$ 。我们把对  $k'$  的求和变成积分

$$G_{ij}(k) = \frac{N+1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{V_k^i V_{k'}^j dk'}{m(\omega^2(k) - \omega^2(k')) + i\epsilon}. \quad (42)$$

应用算符恒等式

$$\frac{1}{x + i\epsilon} = P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (43)$$

(这里的  $P$  代表取主值)以及  $\delta$  函数的性质

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_s \frac{\delta(x - x_s)}{|\varphi'(x_s)|},$$

$x_s$  是  $\varphi(x)$  的根。注意到色散定律后,我們得到

$$G_{ij}(k) = \frac{N+1}{2\pi\gamma} P \int_{-\pi}^{\pi} \frac{V_k^i V_{k'}^j dk'}{\cos k' - \cos k} - \frac{i(N+1)(V_k^i V_k^j + V_{-k}^i V_{-k}^j)}{4\gamma |\sin k|}. \quad (44)$$

再利用积分公式<sup>[6]</sup>

$$\frac{P}{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos nk dk}{\cos k - \cos k_0} = \frac{\sin |n| k_0}{2 \sin k_0}, \quad (45)$$

就可以算出全部  $G_{ij}(k)$ 。作为例子,我们来算  $G_{23}(k)$ 。从(27)把  $V_k^2$  和  $V_k^3$  代入(44),得到

$$G_{23}(k) = \frac{2i(\gamma - \gamma')}{\pi\gamma} P \int_0^{\pi} \frac{\cos^2 \frac{1}{2} k' \sin^2 \frac{1}{2} k' dk'}{\cos k' - \cos k} + \frac{2(\gamma - \gamma') \cos^2 \frac{1}{2} k \sin^2 \frac{1}{2} k}{\gamma |\sin k|}.$$

应用三角函数的公式,把积分化成(45)的形式后,直接得到



$$G_{23}(k) = \frac{1-P}{2} \left( \frac{4\cos^2 \frac{1}{2} k \sin^2 \frac{1}{2} k}{|\sin k|} - i \cos k \right).$$

把所有算得的  $G_{ij}(k)$  代入(34)中, 经过繁复的计算后得到

$$\left. \begin{aligned} D(k) &= \alpha\beta, \\ D_1(k) &= \sqrt{\frac{2(\gamma - \gamma')}{N+1}} i\alpha(P - 2Qf^2), \\ D_2(k) &= \sqrt{\frac{4(\gamma - \gamma')}{N+1}} \alpha(P - Qf^2), \\ D_3(k) &= \sqrt{\frac{4(\gamma - \gamma')}{N+1}} i\alpha Qf^2, \\ D_4(k) &= \sqrt{\frac{(m - m')\omega^2 - 2(\gamma - \gamma')}{N+1}} \alpha P, \\ D_5(k) &= \sqrt{\frac{2(\gamma - \gamma')}{N+1}} i\beta \sin k, \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

其中

$$\begin{aligned} \alpha &= P + 2(1-P)f^2 + i(P-1)|\sin k|, \\ \beta &= P + 2Q(P-1)f^2 + \frac{2P(1-Q)f^2 + 4Q(P-1)f^4}{|\sin k|}. \end{aligned} \quad (47)$$

公式(37)中的对  $k'$  的求和为

$$\psi_i(k) = \sum_{k'} \frac{V_{k'} e^{ik'n}}{m(\omega^2(k) - \omega^2(k')) + i\epsilon}.$$

按照计算  $G_{ij}(k)$  一样的方法, 可以直截了当的得到其结果, 把  $D(k)$ 、 $D_j(k)$  和  $\psi_i(k)$  代入(37), 我们最后得到相应于理想晶格的奇对称模<sup>1)</sup>

$$S_k^{(e)}(n) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin nk, \quad (48)$$

散射后的波函数<sup>1)</sup>为

$$\Phi_k^{(e)}(n) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \left[ \sin nk + \frac{n}{|n|} X(P) \sin k \sin |nk| \right], \quad (49)$$

其中

$$X(P) = \frac{-1}{1 + i \frac{P + 2(1-P)f^2}{(1-P)|\sin k|}} \quad (50)$$

只就本征函数的形式上来看就可以看出杂质对电声子耦合的影响是不可忽视的。一个杂质只使带内频谱有一个很小的移动, 而使本征函数发生较大的改变。当杂质处于边界上时, 它对晶格谱和本征函数的影响类似于边界条件的改变所引起的。所以这再一次说明, 对于一个很大的晶体, 边界条件的选择不影响频谱, 而本征函数的形式却强烈

1) 偶对称部分因为我们这里不需要, 就不写了。

地受边界条件的影响。

按文献[6]中一样的方法,可直截了当地算出  $\sum_k \frac{V_k^i V_k^j}{m(\omega^2 - \omega^2(k))}$ , 解久期方程(40)和齐次方程(39)后,得到一个奇的和一个偶的局域模。我們現在对后者不感兴趣,因此只写下出现奇局域模的条件

$$P > 2, \quad (51)$$

和奇局域能级

$$f_i = \frac{P^2}{4(P-1)}, \quad (52)$$

以及归一化波函数

$$\left. \begin{aligned} \Phi_i(n) &= B(P, N)(-1)^n e^{-t(n-1)}, \quad n > 0, \\ \Phi_i(0) &= 0, \\ \Phi_i(-n) &= -\Phi_i(n), \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

其中

$$e^t = P - 1, \quad (54)$$

和归一化因子

$$B(P, N) = \sqrt{\frac{P^2 - 2P}{2(P-1)^2[1 - (P-1)^{-N}]}}. \quad (55)$$

当  $P \rightarrow 2$  时,  $B(P, N) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N+1}}$ ,  $f_i \rightarrow 1$ , 波函数(53)变成  $k = \pi$  时带顶的奇对称模的波函数。

#### 四、杂质中心的电声子耦合强度

在第三段中已经得到了含杂质晶格运动方程的本征函数,把它们代入(2),在作了一系列代数运算后,得到我们要求的杂质中心的电声子耦合强度的解析表达式。对于带内模,

$$s_k^2 = \frac{4a^2 e^{-2\lambda}}{N+1} h_{\lambda P}(k), \quad (56)$$

其中

$$h_{\lambda P}(k) = \frac{\left(e^{-\lambda} \pm \frac{1}{1-P}\right)^2}{(1 \pm 2 \cos k e^{-\lambda} + e^{-2\lambda}) \left[1 + \frac{1}{\sin^2 k} \left(\frac{1}{1-P} - \cos k\right)^2\right]}. \quad (57)$$

对于局域模,

$$s_i^2 = 4a^2 e^{-2\lambda} \frac{P(P-2)}{2(P-1)^2 [1 - (P-1)^{-N}] \left(1 \pm \frac{e^{-\lambda}}{1-P}\right)^2} \quad P > 2. \quad (58)$$

从(57)可以看出,当  $P \rightarrow 1$  时,(56)回到理想情况(8)式。

对(56)和(58)作详细的分析可以得到一些有关电声子耦合强度的结论。

首先,我们看到在(57)和(58)中不出现杂质参量  $Q$ ,这就是我们一开始就强调的:同位素杂质对电声子耦合没有影响,因此要想讨论局域模对电声子耦合的贡献时,是不能从

杂质的质量着手的。

只要  $P-2 \gg 1/N$ , 而  $N \rightarrow \infty$ , 所以(58)式中分母中含有  $N$  的因子就可以去掉, 得到

$$\epsilon_i^2 = 4a^2 e^{-2\lambda} \frac{P(P-2)}{2(P-1 \mp e^{-\lambda})^2} \quad (59)$$

为了要明确得出带内模的全部贡献同局域模的贡献的相对重要性, 我们把(56)代入(1)式, 对  $k$  求和, 仍然令  $N \rightarrow \infty$ , 用积分代替求和进行计算。

以下将带宽平方写成两部分之和

$$m^2 = M^2 + m_i^2,$$

其中  $M^2$  是带内模声子全部的贡献

$$M^2 = 4a^2 e^{-2\lambda} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{\hbar h_{\lambda P}(k) \coth \frac{1}{2} \beta_k}{2\omega_k} dk, \quad (60)$$

和局域模声子的贡献

$$m_i^2 = 4a^2 e^{-2\lambda} \frac{P(P-2) \coth \frac{1}{2} \beta_i}{4\omega_i (P-1 \mp e^{-\lambda})^2}. \quad (61)$$

为了与  $\epsilon_i$  作比较, 我们定义带内模总耦合强度为

$$\Sigma = 4a^2 e^{-2\lambda} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi h_{\lambda P}(k) dk. \quad (62)$$

先讨论离子晶体的情况, 图 2(a), (b), (c) 是按公式(57)和(59)相应于  $\lambda = 0.5, 1$  和 4 画的。纵坐标是  $\epsilon_k^2$  和  $\epsilon_i^2/N + 1$ , 其中已含  $4a^2 e^{-2\lambda} = 1$ 。从图中可以清楚地看出, 当  $P < 1$  时, 低频模的耦合强度增大, 相应地高频模的耦合强度减小。  $P$  越小, 低频模的耦合强度越大 (比较每个图的  $P = 0.1, 0.5$  和 1 的曲线)。反之, 在  $P > 1$  时, 高频模的耦合强度增加, 低频模的耦合强度减小, 直至  $P$  增加到 2 (即将出现局域模), 这种增加达到“饱和”的状态 (看图中  $P = 2$  的曲线), 其样子好象要把耦合优势尽量向高频方面推, 有把它们推出带顶的趋势。一当  $P > 2$  时, 高频处的耦合强度立刻陡然下降, 而大部分耦合强度都为局域模所占有。从图 2 可以看到, 当有局域模存在时, 带内模的耦合强度大大地减小了。如果我们这时再用理想晶格 ( $P = 1$ ) 的带内模来计算对带宽的贡献, 显然是过高估计了这种贡献。这就是在前面评述 Rosenstock 和 Klick 的论文时已经指出了的。例如, 在低温时, 当  $\lambda = 1, P = 6$  时, 局域模对带宽的贡献是带内模的贡献之和的 20 倍。如果这时不恰当地用理想晶格的带内模来计算它们对带宽的贡献, 那么局域模的贡献只有带内模总贡献的 1/2 了。

为了要看出带内模贡献之和同局域模贡献之比, 我们取  $P = 6$  (取  $P = 3, 4, 5 \dots$  其定性结果也一样), 作(60)和(62)的数值积分。为了作一般性的说明, 我们在(60)中取了低温 ( $\coth \frac{1}{2} \beta \approx 1$ ) 和高温 ( $\coth \frac{1}{2} \beta \approx \frac{2}{\beta}$ ) 极限, 其结果列于表 1 中。从表 1 我们看到, 对于耦合强度来说, 相互作用越局域 ( $\lambda$  越大), 局域模的贡献越大, 这同局域模波函数越局域 ( $P$  越大) 其耦合也越强一样, 是直观地可以想到的。至于对带宽的贡献, 由于还要考虑到参加耦合的声子数, 所以就不存在这种单调的关系。从表 1 看出, 对于一定的  $\lambda$ ,

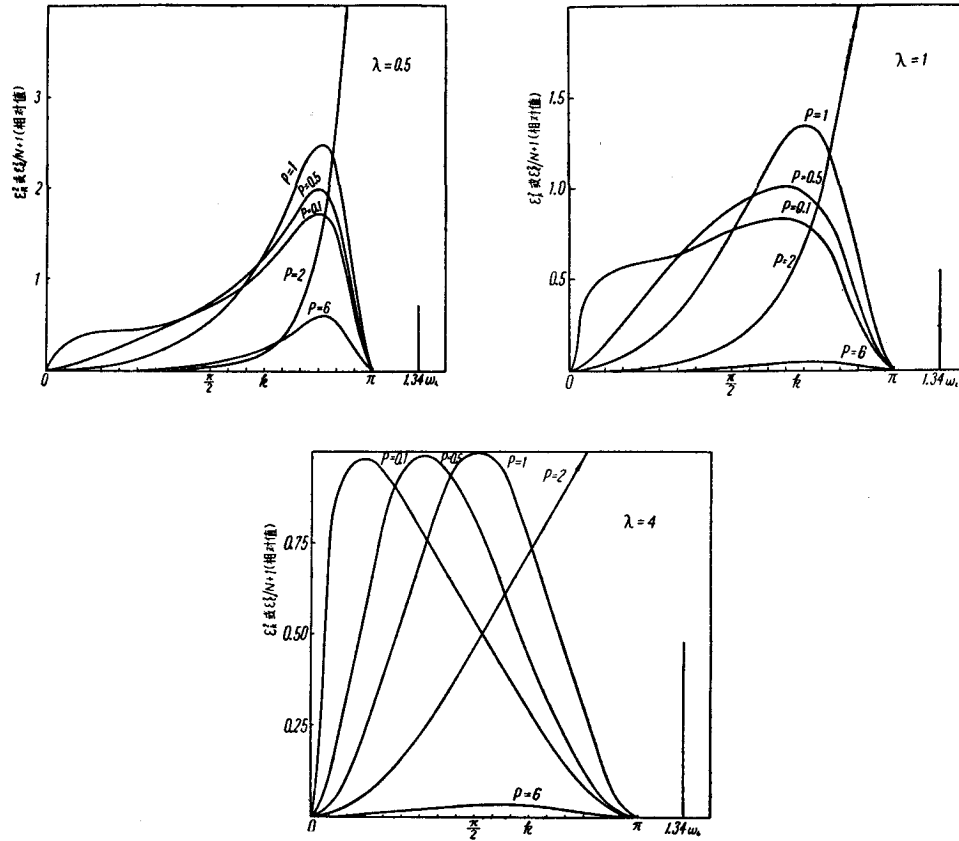


图2 (离子晶体中) 杂质中心的电声子耦合强度同  $k$  的关系, 纵轴是  $\epsilon_k^2$  和  $\epsilon_l^2/N + 1$ . 局域模的位置是以  $\omega_L$  来标的

温度越高, 带内模的贡献越大。因为随温度升高时, 低频声子数增加比高频的更快。在温度一定时, 开始时随  $\lambda$  的增大 (相互作用变得局域) 局域模的贡献很快地增大。但到一定的  $\lambda$  以后,  $\lambda$  的再增加致使局域模的贡献的增大就很小了 [参看(59)],  $\lambda$  的增大引起低频模的耦合强度增大 (看第二节), 而低频声子数比较多, 结果反使带内模对带宽的总贡献增大。如表 1 对于  $\lambda = 1, 4$  所表示的那样。

总之带内模对带宽的贡献之和同局域模的贡献之比是随  $\lambda$  和  $P$  而变的。决不能笼统

表 1 (离子晶体的) 局域模的贡献与带内模贡献之和的比较,  $P = 6, \omega_l = 1.34\omega_L$

项 目 \ $\lambda$	0.1	0.5	1	4
$\frac{\epsilon_l^2}{\Sigma}$	$\frac{1}{3.8}$	3.7	28	30
$\frac{m_l^2}{M^2}$ (低温)	$\frac{1}{4.3}$	2.9	20	17
$\frac{m_l^2}{M^2}$ (高温)	$\frac{1}{5.1}$	2.1	12	7.4

地说它们是同数量级的。例如从表 1 看出, 在  $P = 6, \lambda = 1, 4$  (同离子晶体中相互作用范围大致相当) 时, 局域模的贡献比带内的总贡献大一个数量级左右。

对于离子晶体来说, 一个值得引起注意的新结果是, 在一定条件下, 带内模的贡献变得很小。这一点可以从  $h_{\lambda P}(k)$  的表示式(57)看出, 对于离子晶体, 其中取 + 号, 这时当

$$e^{-\lambda} = \frac{1}{P-1}, \quad P > 2, \quad (63)$$

就有

$$h_{\lambda P}(k) = 0. \quad (64)$$

从(54)我们看到条件(63)正好是

$$e^{-\lambda} = e^{-t}, \quad (65)$$

即当相互作用的衰减同局域模波函数的衰减完全一致时, 整个带内模对电声子耦合的贡献全为零。我们把这种情况称为“临界散射”, 这时散射波对电子耦合的贡献正好抵消了入射波贡献。如果临界散射的情况发生, 那么对带宽的贡献差不多全是来自局域模。然而应该指出,  $h_{\lambda P}(k) = 0$  的出现是假定  $a_n$  与  $n$  无关的后果。如果考虑到  $a_n$  同  $n$  有关这一修正(看第二节中的讨论), 在发生临界散射时,  $h_{\lambda P}(k)$  不应为零, 而只是很小的量。

综上所述, 对于离子晶体来说, 电子云的分布局限在大约只有离子半径大小的范围内, 因此局域模对带宽的贡献很大, 一般可比带内模的总贡献还要大好多。尤其是产生临界散射时, 带内模的贡献变得很小, 对带宽的主要贡献来自局域模。

同离子晶体情况相反, 对于非极化晶体, 不但不产生所谓临界散射的情况, 而且由于它们的电子晶格相互作用是十分扩展的, 以及低频声子有较强的耦合, 所以局域模的作用就小得多了。从表 2 可以看出, 在同样的情况下(相同的  $P, \lambda$  和  $T$ ), 局域模在非极化晶体中的作用比在离子晶体中要小得多。尤其是在实际的非极化晶体中, 电子晶格相互作用较为扩展, 因而总的说来, 局域模的作用是小。如在  $P = 6, \lambda = 0.1, 0.5$  (同非极化晶体的情况大致相符) 时, 带内模贡献之和比局域模的大 1—4 个数量级。

表 2 (非极化晶体的)局域模的贡献与带内模贡献之和的比较,  $P = 6, \omega_l = 1.34\omega_L$

项 目 \ $\lambda$	0.1	0.5	1	4
$\frac{e_l^2}{\Sigma}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{1.7}$	2	21
$\frac{m_l^2}{M^2}$ (低温)	$\frac{1}{4 \times 10^3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{1.3}$	11
$\frac{M_l^2}{M^2}$ (高温)	$\frac{1}{1 \times 10^4}$	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{6.8}$	4

## 五、总结和讨论

上面我们已经对一维晶格作了具体的计算。应用场论方法严格地解得了含杂质晶格的运动方程的本征函数, 其表达式最后用杂质参量  $P$  和  $Q$  解析地表示出来。结果同理想情况有很大的差别, 进一步指出了边界条件对本征函数的形式有相当大的影响。

在替相互作用取了一个简单的表达式后, 我们算出了杂质中心的电声子耦合强度的表达式. 分析后者得出如下的结论: 质量差别不影响电声子耦合, 力常数的改变才导致显著的影响. 一般地, 当杂质中心上的电子同晶格相互作用是十分扩展时, 在离子晶体中长波光频支声子具有很大的耦合优势, 因而可以不计算声频支的作用; 在非极化晶体中正好相反, 是长波声频支声子有很大耦合优势, 因而可以略去光频支的作用. 反之, 当这种相互作用是十分局域时, 无论在离子晶体还是非极化晶体中, 两支声子都有重要的贡献.

力常数改变引起(离子晶体中)耦合强度的变化是: 当  $P < 1$  时,  $P$  越小, 低频声子的耦合越强; 当  $P > 1$  时,  $P$  越大, 高频声子的耦合越强, 直到  $P = 2$  (即将出现局域模) 时达到“饱和”状态, 在  $P > 2$  时大部分耦合优势为局域模所占有, 而带内模的耦合强度变得很小.

由一维模型对离子晶体的计算结果来看, 如果有奇的局域模存在, 则一般会有强烈的耦合, 对带宽的贡献压倒全部带内模的总贡献. 对于真实晶体, 这一定性的结论也应该是有效的. 结合着卤化碱金属的  $F$  心和  $T1$  中心的带形均不表现出来大于  $\omega_L$  的显著贡献的事实, 可以初步判定这些杂质中心引起的晶格作用力参数的改变没有达到产生奇的(偶表示的)局域模的要求, 或至少没有局域度适当高的属于偶表示的分立模出现(当然, 这只是一个间接的推论, 不可能完全代替对那些晶体的具体计算). 至于临界散射的情况似乎就是单频模型的依据, 然而实际晶体满足临界条件几乎完全没有可能. 应该顺便提到, Russell 和 Klick 的有效频率均小于  $\omega_L$ , 一维计算的结果并未给他们使用单频公式提供任何依据.

对于非极化晶体, 局域模的作用比较小, 它的贡献一般比带内模的总贡献小好几个数量级. 所以象通常在讨论非极化晶体时略去光频支的作用一样, 可以不计算局域模的作用.

现在我们已看到, 由于采用了一维模型和相互作用的简单表达式, 使所有计算都能最后以解析式表达出来, 得到一些有意义的结果. 这种模型是相当理想化的, 同实际晶体中的情况有较大的差别, 因此要对实际晶体作进一步的研究, 就必须对更为实际的模型作具体的计算.

在上面的讨论中, 我们没有牵涉到杂质可能引起的带内不稳定(或称共振型)局域模对电声子耦合的贡献问题. 这是一个较为复杂和相当有兴趣的问题. 不久以来, 在固体问题中, 通过共振散射所引起的一些现象<sup>[16-18]</sup>已经为人们所注意到, 我们将在其它地方对不稳定局域模问题作详细的讨论.

作者谨向导师李蔭远先生表示衷心的感谢, 在工作过程中, 从选题一直到文稿的修改, 李先生不断地给予亲切的关怀和热情的指导.

### 参 考 文 献

- [1] 李蔭远、褚克弘, 物理学报, **21** (1965), 481.
- [2] Lax, M., *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 1752.
- [3] O'Rourke, R. C., *Phys. Rev.*, **91** (1953), 265.
- [4] Kubo, R. and Toyozawa, Y., *Prog. Theor. Phys.*, **13** (1955), 160.
- [5] Russell, G. A. and Klick, C. C., *Phys. Rev.*, **101** (1956), 1473.
- [6] Montroll, E. and Potts, R. B., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 525.
- [7] Bjork, R. J., *Phys. Rev.*, **105** (1957), 456.

- [8] Rosenstock, H. N. and Klick, C. C., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1198.
- [9] Casselman, T. N. and Markham, J. J., *J. Phys. Chem. Solids.*, **24** (1963), 669.
- [10] Markham, J. J., *Rev. Mod. Phys.*, **31** (1959), 956.
- [11] 程开甲, 固体物理 (高等教育出版社).
- [12] Lax, M., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 592.
- [13] 李蔭远、方励之、顾世杰, 物理学报, **19** (1963), 599.
- [14] 方励之、顾世杰, 物理学报, **19** (1963), 673.
- [15] Wu, T. Y. and Ohmura, T., *Quantum Theory of Scattering* (1962).
- [16] Friedel, J., *J. Phys et Radium.*, **19** (1958), 573.
- [17] Pohl, R. O., *Phys. Rev. Letts.*, **8** (1962), 481.
- [18] Brout, R. and Visscher, W., *Phys. Rev. Letts.*, **9** (1962), 54.

## PROBLEM OF ELECTRON-PHONON COUPLING IN THE IMPURITY ABSORPTION BAND (II)

GU SHI-JIE  
(*Academia Sinica*)

### ABSTRACT

In this paper, the effect of electron-phonon coupling on the bandwidth of impurity absorption has been considered with a one-dimensional model of crystal lattices. The eigenfunctions of lattice vibrations in the presence of an impurity have been seriously treated by using a field theoretic method. The strength of electron-phonon coupling was obtained in analytical form as a function of the wave number  $k$  of the phonon, the range of interaction  $\lambda$ , and the parameter  $P = \gamma'/\gamma$ . Here  $\gamma'$  and  $\gamma$  are respectively the force constant between an impurity and its neighbours and that between the normal neighbouring atoms. The results show that an impurity which causes the force constant to change has a considerable effect on the electron-phonon coupling. Under certain conditions the contribution of an antisymmetric localized mode in an ionic crystal may be much larger than the total contributions of intra-band modes. Especially, it is possible for the so called "critical scattering" to appear in ionic crystals. In that case the contribution of intra-band modes may become very small and contribution comes almost entirely from the localized mode. Conversely, in a nonpolar crystal the contribution of the localized mode is generally negligible. The possible meaning of the above result in the problem of three-dimensional crystals was discussed in the final part of this article.