

“十二五”国家重点图书出版规划项目



中国科学技术大学 *精品* 教材

楼立人 尹 民 李清庭 / 编著

# 发光物理基础

## 固体光跃迁过程

Fundamentals of Luminescence Physics:  
Optical Transition Processes in Solids

中国科学技术大学出版社



“十二五”国家重点图书出版规划项目

中国科学技术大学精品教材



楼立人 尹 民 李清庭 / 编著

Fundamentals of Luminescence Physics:  
Optical Transition Processes in Solids

# 发光物理基础

固体光跃迁过程

中国科学技术大学出版社

## 内 容 简 介

光与固体相互作用引起的固体在不同电子态间的跃迁,以及相关电子激发态的弛豫和能量传输等过程,是固体各种发光、激光、光电转换等现象的物理基础。本书围绕这一问题,从微观过程到宏观现象,作了系统的讨论。在简要回顾固体的各种能量状态(第2章)后,首先分别讨论各种基本跃迁过程,包括带间光跃迁(第3章),杂质中心光跃迁(第4章),电-声子相互作用(第5章)和光学激发在固体中的迁移(第6章)。然后,讨论不同微观元过程同时发生、互相竞争导致的固体状态以及宏观光物性随时间的演变(第7章)。最后,作为高阶过程的例子,在第8章讨论了多光子过程与集体现象。

本书可作为高等院校固体光学、发光学和其他光电子科学等专业研究生和高年级本科生课程的教科书,也可供对相关专业的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

发光物理基础—固体光跃迁过程/楼立人,尹民,李清庭编著.—合肥:中国科学技术大学出版社,2014

(中国科学技术大学精品教材)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-312-03235-6

I. 发… II. ①楼… ②尹… ③李… III. 发光学—研究生—教材 IV. O482.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 154186 号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

<http://press.ustc.edu.cn>

合肥市宏基印刷有限公司印刷

全国新华书店经销

开本:710mm×960mm 1/16 印张:16.75 插页:2 字数:324千

2014年1月第1版 2014年1月第1次印刷

印数:1—3000册

定价:30.00元

## 总 序

2008年,为庆祝中国科学技术大学建校五十周年,反映建校以来的办学理念 and 特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题281种,经过多轮、严格的评审,最后确定50种入选精品教材系列。

五十周年校庆精品教材系列于2008年9月纪念建校五十周年之际陆续出版,共出书50种,在学生、教师、校友以及高校同行中引起了很好的反响,并整体进入国家新闻出版总署的“十一五”国家重点图书出版规划。为继续鼓励教师积极开展教学研究与教学建设,结合自己的教学与科研积累编写高水平的教材,学校决定,将精品教材出版作为常规工作,以《中国科学技术大学精品教材》系列的形式长期出版,并设立专项基金给予支持。国家新闻出版总署也将该精品教材系列继续列入“十二五”国家重点图书出版规划。

1958年学校成立之时,教员大部分来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入教学中。虽然现在外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

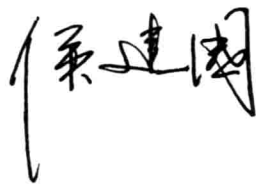
学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养

了一届又一届优秀学生。入选精品教材系列的绝大部分是基础课或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神。

改革开放之初,学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步深化,取得了非常好的效果,培养的学生得到全社会的认可。这些教学改革影响深远,直到今天仍然受到学生的欢迎,并辐射到其他高校。在入选的精品教材中,这种理念与尝试也都有充分的体现。

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材。进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神。教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术。

入选的这些精品教材,既是教学一线教师长期教学积累的成果,也是学校教学传统的体现,反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果。希望该精品教材系列的出版,能对我们继续探索科教紧密结合培养拔尖创新人才,进一步提高教育教学质量有所帮助,为高等教育事业作出我们的贡献。



中国科学技术大学校长  
中国科学院院士  
第三世界科学院院士

# 前 言

我们人类乃至地球上的各种生命的诞生和发展都仰赖来自太阳的光辐射。我们人类更是与光有着极其密切的关系。单从人类与周围环境间的信息交流而言,人类主要通过眼睛或视觉,依靠光为媒介获取外界的信息。由于这种基本需求,光与物质相互作用的规律,自古以来一直是人们探究的重要课题。随着科技的发展,光在信息传输中的角色也变得愈益复杂多样,从单纯的照亮周围事物使人能看清周围环境的状况这种原初的媒介功能,发展到利用光更加有效、快速地处理和传输复杂信息。这一变化发展,促成了近代光电子工业的蓬勃发展。作为光电子技术的重要基础,各种光辐射元器件得到了广泛的研究和开发,新的挑战不断涌现。本书就是试图为有志于这一领域研究开发的年轻学子、研究人员,提供一个关于发光现象的系统的物理基础,使他们在实际工作中能从更基本的视角去理解和解决所遇到的问题。

本书讨论的中心议题是光与固体相互作用所引起的固体中的各种过程,希望为读者提供一个理解相关现象的理论线索。为了更准确地把握这一线索中各主要关节点的物理内容和模型,在讨论中采用了一些数学描述,但仅限于得出一些原则结论。要较好地理解本书的内容,阅读本书的读者应具有量子力学和固体物理的基础知识。为了本书中心议题讨论方便,所需的相关基础知识也在本书中适当地作了简要介绍。关于电磁场的基本运动方程,辐射场的量子化以及量子跃迁的基本理论的回顾放在附录 A~C 中介绍。

本书主体的论述是这样安排的:第 1 章为绪论,对所要讨论的基本问题作了限定,讨论的对象为光与电荷系(固体)这两个子系统构成的体系,研究这两个子系统之间的相互作用和由此引起的体系状态运动变化的过程。我们着重关心的是固体状态的变化,如何描述固体的状态自然是重要的基础,这部分背景知识在第 2 章中作了简要回顾。在回顾中,特别强调了所作的各种近似,这是希望读者能清晰地认识到,书中讨论得出的结果是在什么条件下才是合理的和正确的,以及在碰到已有

近似模型不能很好地理解新的现象时,如何对原先所作的近似加以修正,以便能恰当地理解新现象。在后续章节的讨论中也将试图体现这一点。随后的四章将讨论与固体光跃迁相关的各种基本的微观元过程,第3章讨论理想晶体中的各种带间光跃迁过程;第4章讨论与晶体中的杂质有关的光跃迁;第5章讨论局域中心光跃迁涉及的电声子相互作用及其引起的相关过程和现象;第6章则讨论光学激发在晶体中传输的基本过程。在讨论了各种基本的元过程后,第7章将转向讨论典型的宏观过程和现象,在那里多种元过程同时发生,互相竞争,使得宏观过程随着时间的演变呈现出丰富多彩的特点。这里讨论的问题也常称为激发态过程的动力学。讨论将着眼于参与宏观过程的多种微观元过程与宏观现象的关系,是从整体上来把握过程的演变规律。最后,在第8章中,选择了两个通常在相互作用较强的情形才能明显观察到的现象进行讨论,借以对可能的合作协同过程有所了解。本书采用的单位制为国际单位制(SI)。

由于篇幅的限制,本书将重心放在基本原理的阐述上,对具体材料和元器件的具体性质较少涉及。这方面已经积累了大量的研究结果,读者可以查阅相关专论和著作。尽管本书是具体针对固体材料,特别是晶体材料来展开的,但书中许多讨论也同样适用于其他形态的材料。

作为本书的编著者,我们非常高兴有机会合作编著此书,这是我们十余年来合作交流的结晶。楼立人和尹民在此要特别感谢成功大学李清庭教授的热情邀请和精心安排,使他们有机会在李教授充满活力的研究组共事,并且促成我们合作编写了本书。

本书的编著得到方容川教授、黄世华教授很多有益的帮助和讨论,我们谨在此表示深深的感谢。本书大部分内容曾以不同形式在中国科学技术大学和成功大学向本科生和研究生讲授,他们的积极参与和认真反馈,也为本书的完善做出了贡献。在此也向他们表示由衷的感谢。最后,我们也非常感谢中国科学技术大学出版社为本书的出版所做的大量工作。由于我们学识所限,不当之处在所难免,恳请读者惠予指正。

楼立人 尹 民 李清庭  
2013年8月

# 目 次

总序 .....	( i )
前言 .....	( iii )
第 1 章 绪论 .....	( 1 )
1.1 光和固体组成的体系 .....	( 1 )
1.2 体系状态随时间的变化——辐射跃迁 .....	( 3 )
第 2 章 固体的能量状态 .....	( 8 )
2.1 绝热近似下固体能量状态的描述 .....	( 9 )
2.2 理想晶体的电子态 .....	( 12 )
2.2.1 独立电子近似下多电子体系的状态 .....	( 12 )
2.2.2 理想晶体的单电子态 .....	( 14 )
2.2.3 激子和其他元激发 .....	( 16 )
2.3 晶体中的杂质和缺陷电子态 .....	( 21 )
2.3.1 浅杂质态 .....	( 22 )
2.3.2 紧束缚杂质态 .....	( 24 )
2.3.3 等电子杂质中心 .....	( 26 )
2.3.4 结构缺陷的电子态 .....	( 27 )
2.3.5 束缚激子 .....	( 28 )
2.3.6 杂质浓度的影响 .....	( 28 )
2.4 晶格振动与声子 .....	( 29 )
2.4.1 简谐近似和正则振动模 .....	( 29 )
2.4.2 晶格振动的量子化 .....	( 31 )
2.4.3 声子的热平衡 .....	( 32 )
2.4.4 电子-声子相互作用 .....	( 33 )



<b>第 3 章 理想晶体带间光跃迁</b>	( 35 )
3.1 直接跃迁的速率和选择定则	( 35 )
3.2 带间直接跃迁光吸收与吸收系数	( 41 )
3.3 吸收光谱的结构特征	( 45 )
3.3.1 联合态密度和临界点	( 46 )
3.3.2 直接带材料的光学吸收边和带隙	( 50 )
3.4 带间间接光跃迁	( 51 )
3.4.1 间接跃迁的量子理论	( 52 )
3.4.2 间接带材料的吸收边	( 59 )
3.5 带间光发射跃迁	( 62 )
3.5.1 带间直接跃迁导致的光发射	( 63 )
3.5.2 带间间接复合	( 67 )
3.5.3 自吸收的影响	( 68 )
3.5.4 无辐射复合-俄歇复合	( 69 )
3.6 激子的光跃迁	( 70 )
3.6.1 带边吸收光谱的精细结构与激子跃迁	( 70 )
3.6.2 自由激子的光发射跃迁	( 73 )
3.7 高激发密度下的发光	( 74 )
3.7.1 激子分子的发光	( 74 )
3.7.2 电子-空穴液滴的发光	( 76 )
<b>第 4 章 晶体中杂质中心的光跃迁</b>	( 79 )
4.1 杂质中心内的光跃迁	( 79 )
4.1.1 静态环境中的稀土离子	( 80 )
4.1.2 静态环境中的过渡金属离子	( 86 )
4.2 杂质能级与能带间的光跃迁	( 91 )
4.2.1 浅杂质中心的光吸收	( 92 )
4.2.2 浅杂质中心的光发射	( 95 )
4.2.3 高杂质浓度材料的光跃迁现象	( 96 )
4.2.4 通过深陷阱的光跃迁	( 97 )
4.3 等电子中心与束缚激子的光跃迁	( 98 )
4.3.1 GaP 中 N 等电子中心的发光	( 98 )
4.3.2 等电子中心 NN 对的发光	( 100 )
4.3.3 束缚激子的光跃迁	( 102 )

4.3.4 束缚激子发光的双电子跃迁 .....	(103)
4.4 施主-受主对发光 .....	(105)
4.4.1 施主-受主对发光的基本特点 .....	(105)
4.4.2 浅施主-受主对复合发光及其特征 .....	(108)
4.4.3 深施主-受主对发光 .....	(109)
<b>第 5 章 局域中心光跃迁中的电声子耦合问题 .....</b>	<b>(112)</b>
5.1 线宽和线形 .....	(112)
5.1.1 能级寿命与光谱线的线型和线宽 .....	(112)
5.1.2 谱线的宽化:均匀宽化与非均匀宽化 .....	(114)
5.2 声子协同的光跃迁——位形坐标模型和夫兰克-康登原理 .....	(121)
5.2.1 位形坐标模型 .....	(121)
5.2.2 夫兰克-康登(Franck-Condon)原理 .....	(122)
5.2.3 平衡位形与电子态的关系 .....	(125)
5.3 单频近似理论 .....	(127)
5.3.1 单频近似下的位形坐标模型 .....	(127)
5.3.2 光吸收和光发射 .....	(128)
5.3.3 Manneback 递推公式 .....	(130)
5.3.4 $W_p$ 的性质 .....	(132)
5.3.5 $W_p$ 的解析表示式 .....	(134)
5.4 无辐射跃迁和荧光的温度猝灭 .....	(137)
5.4.1 无辐射跃迁 .....	(137)
5.4.2 温度猝灭 .....	(140)
<b>第 6 章 光学激发在固体中的迁移:能量传输现象 .....</b>	<b>(143)</b>
6.1 借助辐射的能量传递 .....	(144)
6.2 非辐射共振能量传递 .....	(145)
6.2.1 共振能量传递的基本表达式 .....	(145)
6.2.2 中心间的电偶极矩相互作用导致的能量传递 .....	(148)
6.3 声子协助能量传递的单频近似理论 .....	(155)
6.3.1 大能量失配中心间的能量传递(位形坐标模型) .....	(155)
6.3.2 小能量失配中心间的能量传递 .....	(158)
6.4 借助载子输运能量 .....	(164)
<b>第 7 章 激发态过程的动力学 .....</b>	<b>(168)</b>
7.1 阶跃式激发下孤立中心系发光随时间的增长和衰减 .....	(169)

7.1.1	二能级中心系 .....	(170)
7.1.2	三能级中心系 .....	(172)
7.1.3	多类中心混合体系的荧光非指数衰减 .....	(175)
7.2	存在能量传递时的荧光衰减动力学 .....	(176)
7.2.1	弱激发条件下的微观荧光动力学方程 .....	(177)
7.2.2	供体的荧光衰减规律 .....	(178)
7.2.3	受体发光随时间的演变 .....	(184)
7.3	荧光动力学中的响应函数与转移函数 .....	(184)
7.3.1	线性系统的响应函数和转移函数 .....	(184)
7.3.2	利用荧光转移函数分析复杂荧光过程 .....	(186)
7.4	复合发光衰减动力学 .....	(189)
7.4.1	存在电子陷阱时的荧光动力学 .....	(190)
7.4.2	空穴的迁移 .....	(193)
7.4.3	存在热平衡载子的情形 .....	(197)
7.5	热释光和光释光 .....	(199)
7.5.1	热释光 .....	(200)
7.5.2	光释光 .....	(206)
第 8 章	多光子过程与集体现象 .....	(208)
8.1	上转换与量子剪裁 .....	(208)
8.1.1	孤立中心系的上转换发光 .....	(208)
8.1.2	借助能量传递的上转换发光 .....	(211)
8.1.3	量子剪裁 .....	(215)
8.2	相互耦合的杂质离子对:能级与光谱 .....	(217)
8.2.1	合作跃迁过程 .....	(217)
8.2.2	交换相互作用耦合的杂质离子对 .....	(220)
附录 A	电磁辐射场的量子化 .....	(223)
附录 B	爱因斯坦的辐射跃迁唯象理论 .....	(233)
附录 C	量子跃迁理论 .....	(237)
附录 D	有效质量近似 .....	(249)
附录 E	常用物理常数表 .....	(253)
参考文献	.....	(255)
索引	.....	(256)

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 光和固体组成的体系

本书讨论的对象是由光和固体组成的体系。光是电磁辐射,而固体是由大量的带电粒子(带正电的核和带负电的电子)组成的。经典物理描述电磁场的基本物理量是电场强度  $\mathbf{E}$  和磁感应强度  $\mathbf{B}$ 。它们是空间和时间的函数。电磁场的这两个基本物理量与空间中电荷的分布及运动有关,它们与电荷密度  $\rho$  及其速度  $\mathbf{v}$ (或相应的电流密度  $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ )间的关系由麦克斯韦(Maxwell)方程组(SI 单位制)描述:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j} \end{cases} \quad (1.1.1)$$

其中,  $\epsilon_0$  为电常数,习惯上也称为真空的介电常数(electric permittivity);  $\mu_0$  为磁常数,或真空的导磁系数(magnetic permeability)。上述方程组常称为微观麦克斯韦方程组,是经典电磁理论中电磁场的基本运动方程。给定了场源电荷和电流(电荷的运动),就可在一一定的初始条件和边界条件下确定电磁场的运动变化。

另一方面,电荷又受到电磁场施加的力,称为洛伦兹(Lorentz)力,因而其运动又会受到电磁场的影响。电磁场作用在点电荷  $q$  上的洛伦兹力为

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1.1.2)$$

其中,  $\mathbf{v}$  为该点电荷的速度。知道电荷所受的力,电荷的运动就可由牛顿力学方程来确定。上述讨论说明电磁场和电荷是互相耦合在一起的,要确定由电磁场和电荷耦合体系总的运动,就需将麦克斯韦方程与电荷体系的运动方程结合在一起进

行分析,即将麦克斯韦方程与带电粒子的牛顿力学方程联立起来求解。

电动力学给出由带电粒子系与电磁场构成的体系,如果不考虑带电粒子的自旋,体系总的哈密顿量可表示为

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} [p_i - e_i A(r_i, t)]^2 + \sum_{i<j} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \int (\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2) d\tau \tag{1.1.3}$$

其中  $m$ 、 $e$ 、 $r$ 、 $p$  分别表示粒子的质量、电荷、位置和动量,下标  $i$ 、 $j$  标记不同的粒子,  $A$  为电磁场的矢势(附录 A 简要介绍了用矢势和标势描述电磁场的理论)。式(1.1.3)中,第一项为电磁场中带电粒子的动能,包含了辐射场与带电粒子间的相互作用;第二项为带电粒子间的库仑相互作用能;第三项为电磁辐射场的能量。考虑到粒子自旋磁矩与磁场的相互作用,哈密顿量中还要加上相应的一项。对电子体系,这一相互作用项如下:

$$H^{spin} = - M_s \cdot B = - \sum_i \frac{e}{m_e} s_i \cdot [\nabla \times A(r_i, t)]$$

其中  $e$  为基本电荷,电子电荷为  $-e$ ,  $m_e$  为电子(静止)质量。这一磁相互作用较弱,式(1.1.3)将它忽略了,这对现在粗略的讨论不会有多大影响,以后在具体问题中需要时再予以考虑。

将上述经典哈密顿量中的  $p_i, E, B$  换成算符,就变为量子力学的哈密顿量。要确定由电磁场和运动带电粒子组成的体系的运动,可以解相应的薛定谔方程。上述量子化的哈密顿量可近似表示成

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{H}_I \tag{1.1.4}$$

其中

$$\hat{H}_S = \sum_i \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \tag{1.1.5}$$

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \int (\epsilon_0 \hat{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \hat{B}^2) d\tau = \sum_k \left( \hat{n}_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k \tag{1.1.6}$$

$$\hat{H}_I = \hat{H}_I^{(1)} + \hat{H}_I^{(2)} = - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \hat{A}(r_i) \cdot \hat{p}_i + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i} \hat{A}^2(r_i) \tag{1.1.7}$$

它们分别为带电粒子系(固体)的哈密顿量,自由辐射场的哈密顿量和带电粒子系与辐射场间的相互作用哈密顿量。这一相互作用项是来自哈密顿量式(1.1.3)中第一项平方项的展开式。

在我们通常见到的现象中,光辐射场与固体间的相互作用不是非常强,要比组成固体的那些电荷之间的相互作用弱得多。这时,可以近似的把光和固体看成两

个独立的子体系,它们都有各自准独立的本征状态。也就是说,由固体和辐射场构成的整个体系的 $\Theta$ 可以近似地用无相互作用情形(零级近似,忽略 $H_1$ )下的哈密顿量的本征态来描述,它满足的哈密顿方程为

$$\hat{H}_0\Theta \equiv (\hat{H}_S + \hat{H}_R)\Theta = E_0\Theta \quad (1.1.8)$$

由于 $\hat{H}_S$ 和 $\hat{H}_R$ 作用在不同的坐标上,上述方程可以分解为两个方程。一个是描述孤立固体状态的方程

$$\hat{H}_S\Psi(\mathfrak{R}, \mathbf{r}) = E_S\Psi(\mathfrak{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1.9)$$

由它可确定孤立固体的本征波函数 $\Psi(\mathfrak{R}, \mathbf{r})$ 和相应的本征能量。这里, $\mathfrak{R}$ 和 $\mathbf{r}$ 分别表示固体中的有原子核和电子的位置。另一个方程是

$$\hat{H}_R\varepsilon(n_\kappa) = E_R\varepsilon(n_\kappa) \quad (1.1.10)$$

它描述孤立辐射场的运动,由它可以确定辐射场的本征波函数 $\varepsilon(n_\kappa)$ 与相应的本征能。于是,在零级近似下,描述整个体系状态的波函数就为原子体系和辐射场这两个子体系的波函数乘积

$$\Theta = \Psi(\mathfrak{R}, \mathbf{r})\varepsilon(n_\kappa) \quad (1.1.11)$$

(在附录A中已经给出了辐射场的本征状态 $\varepsilon(n_\kappa) = |\dots, n_\kappa, \dots\rangle$ 和本征能 $E(\dots, n_\kappa, \dots) = \sum_\kappa \left(n_\kappa + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\kappa$ 。固体的状态 $\Psi(\mathfrak{R}, \mathbf{r})$ 将在下一章介绍。)

## 1.2 体系状态随时间的变化——辐射跃迁

由于光和固体组成的体系中的这两个组分间存在相互作用,体系的状态,也即组成体系的两个子系统的状态,会随时间而变,或者说发生辐射跃迁。这正是本书要讨论的中心问题之一。如果体系在初始时刻处在某个零级近似本征状态,设为 $|i\rangle = \Theta^i = \Psi^i\varepsilon^i$ ,考虑到辐射场和固体这两个子体系间存在相互作用 $H_1$ ,在随后的时刻,体系将不再完全处在初始状态,而是有一定的几率处于不同的零级近似本征状态(常称为末态) $|f\rangle = \Theta^f = \Psi^f\varepsilon^f$ ,也即产生了状态间的光跃迁。在这过程中,辐射场和固体的状态都发生了变化,辐射场中的光子数变了,固体所处的能量状态也变了。辐射场与固体间交换了能量,但它们组成的体系的总能量不变。这样的跃迁过程,从固体的角度来看,固体吸收或发射了若干光子,同时固体本身则从一个状态(能级)变到了另一个状态。对于相互作用较弱的情形, $\hat{H}_1$ 可看作微扰,状

态间的跃迁可用微扰理论来处理(附录 C 给出了微扰理论有关的主要结论)。按照微扰理论,初始时刻处在状态  $|i\rangle$  的系统,单位时间内跃迁到末态  $|f\rangle$  的几率(简称  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  的跃迁速率),近似到二级微扰的表示式如下:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle + \sum_a \frac{\langle f | \hat{H}_1 | a \rangle \langle a | \hat{H}_1 | i \rangle}{E_i - E_a} + \dots \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.2.1)$$

其中的求和遍及体系所有可能的零级近似本征状态(也称为中间态)。

如式(1.1.7)所示,相互作用项  $\hat{H}_1 = \hat{H}_1^{(1)} + \hat{H}_1^{(2)}$  包含两项,前一项

$$\hat{H}_1^{(1)} = - \sum_i (e_i/m_i) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \quad (1.2.2)$$

它与辐射场的矢势成比例。后一项

$$\hat{H}_1^{(2)} = \sum_i (e_i^2/2m_i) \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_i) \quad (1.2.3)$$

它与矢势的平方成比例。如果辐射场较弱,  $\hat{H}_1^{(2)}$  的贡献就明显比前者小。

辐射场与固体的相互作用  $\hat{H}_1$  引起的跃迁过程主要有两类:

(1) 一级过程:它是  $\hat{H}_1^{(1)}$  的一级微扰的贡献。相应的跃迁速率正比于相互作用哈密顿算符  $\hat{H}_1^{(1)}$  在体系跃迁初末态间的矩阵元的平方

$$\begin{aligned} W_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_1^{(1)} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi^f \Xi^f | - \sum_i (e_i/m_i) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i | \Psi^i \Xi^i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

利用附录 A 中给出的矢势算符表达式(A.52),有

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\kappa} \boldsymbol{\pi}_{\kappa} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{\kappa}} \right)^{1/2} \{ \hat{b}_{\kappa} \exp[-i(\omega_{\kappa} t - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r})] + \hat{b}_{\kappa}^{\dagger} \exp[i(\omega_{\kappa} t - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r})] \}$$

(我们将辐射场波矢用  $\boldsymbol{\kappa}$  表示,以区别于晶体中的电子波矢  $\mathbf{k}$  和声子波矢  $\mathbf{q}$ 。)

辐射场与电荷系相互作用哈密顿量  $\hat{H}_1^{(1)}$  变为

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^{(1)} &= - \sum_{i,\kappa} \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{\kappa}} \right)^{1/2} \{ \hat{b}_{\kappa}(0) \exp[-i(\omega_{\kappa} t - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i)] \\ &\quad + \hat{b}_{\kappa}^{\dagger}(0) \exp[i(\omega_{\kappa} t - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i)] \} \boldsymbol{\pi}_{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \\ &= - \sum_{i,\kappa} \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{\kappa}} \right)^{1/2} \{ \hat{b}_{\kappa}(t) \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i) + \hat{b}_{\kappa}^{\dagger}(t) \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i) \} \boldsymbol{\pi}_{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

于是,相应的跃迁速率为

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_1^{(1)} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | - \sum_{i,\kappa} \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V\omega_\kappa} \right)^{1/2} \{ \hat{b}_\kappa(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right. \\
&\quad \left. + \hat{b}_\kappa^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \} \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\mathbf{p}}_i | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.2.6)
\end{aligned}$$

它包含两项,大括号中的前一项有个湮灭算符  $\hat{b}_\kappa$ ,它作用在辐射场  $\kappa$  模的某个状态上,设为  $|\Xi^i\rangle = |\cdots, n_\kappa, \cdots\rangle$ ,使该模状态变为  $n_\kappa^{1/2} |\cdots, n_\kappa - 1, \cdots\rangle$  (参见附录式(A.48)),减少了一个光子  $\hbar\omega_\kappa$ 。由此可知,仅当末态  $|\Xi^f\rangle = |\cdots, n_\kappa - 1, \cdots\rangle$  时,这一项的贡献才不恒为零。也就是说,第一项对应于整个系统从初态  $|i\rangle = |n_\kappa\rangle |\Psi^i\rangle$  到末态  $|f\rangle = |n_\kappa - 1\rangle |\Psi^f\rangle$  的跃迁,这里的辐射场状态简化为只用  $\kappa$  模中的光子数表示。在此过程中,一个光子被湮灭,而固体则从一个状态  $\Psi^i$  跃迁到能量高  $\hbar\omega_\kappa$  的状态  $\Psi^f$ 。也即这一过程是固体吸收一个光子的过程。对于这种只涉及一个辐射场模  $\kappa$  的单光子吸收的情形,相应的吸收跃迁速率为

$$\begin{aligned}
W_{\beta i} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n_\kappa - 1, \Psi^f | - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V\omega_\kappa} \right)^{1/2} \right. \\
&\quad \left. \cdot \{ \hat{b}_\kappa(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \} \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\mathbf{p}}_i | n_\kappa, \Psi^i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi^f | - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V\omega_\kappa} \right)^{1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\mathbf{p}}_i | \Psi^i \rangle \right|^2 n_\kappa \delta(E_f - E_i) \quad (1.2.7)
\end{aligned}$$

上式是计算了湮灭算符  $\hat{b}_\kappa$  在辐射场波函数间的矩阵元后的结果,跃迁速率化成了与固体初末态间的矩阵元平方成正比的形式。

吸收速率也可用半经典理论给出。可以建立辐射跃迁的量子理论与半经典理论的对应关系。在半经典理论中,辐射场采用经典的描述。如附录 A 中式(A.13)所示,一个经典本征辐射场模  $\kappa$  为

$$\mathbf{A}_\kappa(\mathbf{r}, t) = A_\kappa \boldsymbol{\pi}_\kappa \exp[-i(\omega_\kappa t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] + A_\kappa^* \boldsymbol{\pi}_\kappa \exp[i(\omega_\kappa t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$

在立方腔内该模式辐射场的能量  $U_\kappa = 2\varepsilon_0 V\omega_\kappa^2 A_\kappa \cdot A_\kappa^*$ ,与振荡模的振幅平方成正比。将这经典辐射场能与量子理论中模  $\kappa$  的激发能  $\hbar\omega_\kappa n_\kappa$  相联系,有

$$\hbar\omega_\kappa n_\kappa = 2\varepsilon_0 V\omega_\kappa^2 A_\kappa \cdot A_\kappa^* \quad (1.2.8)$$

就可以将辐射场模  $\kappa$  的经典振幅  $A_\kappa$  与该模式中的光子数  $n_\kappa$  联系起来。于是,单光子吸收跃迁速率式(1.2.7)就可转换成半经典理论的表达式:

$$W_{\beta i} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_\kappa|^2 \left| \langle \Psi^f | - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\mathbf{p}}_i | \Psi^i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.2.9)$$



它是与经典辐射场式(A. 13)中的第一项相联系的固体与辐射场相互作用的贡献。本书在不同场合将视具体情况采用上述量子理论表达式(1. 2. 7)或半经典理论表达式(1. 2. 9)。

类似地,式(1. 2. 6)中第二项中有个产生算符  $\hat{b}_\kappa^\dagger$ ,如附录式(A. 49)所示,它作用在  $|n_\kappa\rangle$  上使之变为  $(n_\kappa + 1)^{1/2} |n_\kappa + 1\rangle$ 。因此,仅当  $|\Xi^f\rangle = |\dots n_\kappa + 1 \dots\rangle$  时,式(1. 2. 6)中第二项的矩阵元才不为零。也即,第二项对应的是光发射过程。相应的跃迁速率正比于

$$\begin{aligned} & \left| \langle \Psi^f \Xi^f | - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_\kappa} \right)^{1/2} \hat{b}_\kappa^\dagger \exp[i(\omega_\kappa t - \boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{r})] \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_i | \Psi^i \Xi^i \rangle \right|^2 \\ & = \left| \langle \Psi^f | - \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_\kappa} \right)^{1/2} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{r}} \boldsymbol{\pi}_\kappa \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_i | \Psi^i \rangle \right|^2 (n_\kappa + 1) \quad (1. 2. 10) \end{aligned}$$

上式中的因子  $n_\kappa + 1$  中的  $n_\kappa$  相应于受激辐射过程,另一项 1 相应于自发辐射过程。

这里讨论的一级过程只涉及一个光子的湮灭或产生(吸收或发射),也即都是单光子过程。上面的讨论也表明,它们的跃迁速率,不管是吸收过程还是发射过程,都归结为固体状态间的矩阵元的计算。

(2) 二级过程:来自  $\hat{H}_1^{(1)}$  的二级微扰和  $\hat{H}_1^{(2)}$  的一级微扰。前者对跃迁速率的贡献如式(1. 2. 1)所示,涉及两个矩阵元的乘积,两者分别联系  $|i\rangle$  与  $|a\rangle$  和  $|a\rangle$  与  $|f\rangle$ ,每个矩阵元仅当相应的两个状态的光子数相差 1 时,才不恒为零。也即仅当  $|i\rangle$  和  $|f\rangle$  的光子数差 2 时(也可能差 0),矩阵元不为零。而后者,  $\hat{H}_1^{(2)}$  的一级微扰,决定于  $\hat{H}_1^{(2)}$  在  $|i\rangle$  和  $|f\rangle$  间的矩阵元,而  $\hat{H}_1^{(2)}$  与  $\hat{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}_i)$  成比例,它作用在辐射场初态上,使给定模式增加(或减少)两个光子,或者增加(减少)一个又减少(增加)一个,即不改变光子数。因而,也只有电磁场初末态差两个(或零个)光子,矩阵元才不恒为零。由此可知,二级过程中同时发生了两个光子的变化。这类过程包括散射和双光子吸收、发射等。

要说明的是,上面提及的光发射过程要能发生,当然先得使固体处于激发态。本书关心的光跃迁涉及近红外到近紫外区间的光辐射,与该跃迁能量相应的激发态也称为光学激发态。可以通过不同途径来使固体达到光学激发态,诸如光吸收、电注入、电子束或其他高能粒子辐照,以及由化学能转换而来等等。本书讨论的中心议题是固体的光跃迁过程,在涉及激发过程时,基本上只限于讨论通过光吸收来实现的激发过程。其他激发方式的机理与本书讨论的议题相去颇远,本书均未涉及。通过光吸收来造成光学激发态,从而导致的光发射,称为光致发光(photoluminescence,简记为 PL)。这种现象除了有广泛的实际应用,也是研究材料光跃迁