

### 第三章 Ugo Fano 和光譜中的反共振現象

1912 年 7 月 28 日，Ugo Fano 出生於義大利的杜林 (Turin)，他死於 2001 年 2 月 13 日，科學界痛失一個輻射物理學的巨人。不過很高興地是他已經為我們留下了豐富的學術遺產，不僅在輻射物理學，也包括其他完全不同的領域：原子物理學、分子生物學和粒子物理學等方面。

1961 年，Fano 提出在雙電子的原子激發光譜中，由於雙電子波函數的干涉，即使光子的能量大於游離能也可能完全不被吸收，當然光譜能階也呈現不連續態 $|d\rangle$ ，有別於古典的觀點，能量超過游離能的光子應該會被原子所吸收，且多餘的能量變成電子的動能。然而連續能階是指在連續能量理論符合光電效應的要求下，能量高於原子的游離能時，是能被原子所吸收轉化的，且這些能量是呈帶狀分布，光譜為連續態 $|c\rangle$ 。當雙電子波函數互相干涉（亦即由基態到不連續態 $|d\rangle$ ，躍遷路徑 $T_{d-g}$ ）後，再與連續態 $|c\rangle$ （躍遷路徑 $T_{c-g}$ ）因為重疊而互相量子干擾作用（configuration interaction，互相影響因子 $V_{d-c}$ ）形成一種特殊的共振型態，這樣的共振態是由於雙電子激發態和單電子連續態的競爭所產生，而且電子在這些共振態上只作短暫停留，馬上會放出一顆光電子，而另一顆則掉到較低能量的態，在光譜中表現出很特殊的不對稱吸收峰（asymmetric peaks），如圖 3.1~2 所示，其通

常具有強烈的不對稱、半高寬增加、在連續能階下有光譜響應和共振能量平移之特性，其中圖 3.3 曲線中，不連續態和連續態沒有干涉作用的發生，只是兩者的疊加貢獻，且光譜響應全發生在連續能階之上 [24-25]。

考慮一個分離的不連續組態  $|\varphi\rangle$  和一個連續態  $|\psi_{E'}\rangle$ ，系統的 Hamilton 為

$$\begin{aligned}\langle\varphi|H|\varphi\rangle &= E_{\varphi} \\ \langle\psi_{E'}|H|\varphi\rangle &= V_{E'} \\ \langle\psi_{E''}|H|\psi_{E'}\rangle &= E'\delta(E'' - E')\end{aligned}\quad (3.1)$$

其中 Dirac 因子代表不連續能階  $E_{\varphi}$  涵蓋在連續能階  $E'$  範圍內。然而涵蓋在  $E'$  範圍內的每一個能量  $E$ ，其波函數為

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'} \quad (3.2)$$

且 (3.1) 式中的能量關係為

$$\begin{aligned}E_{\varphi} a + \int dE' V_{E'}^* b_{E'} &= E a \\ V_{E'} a + E' b_{E'} &= E b_{E'}\end{aligned}\quad (3.3)$$

由 (3.1)、(3.2) 和 (3.3) 式解出

$$\begin{aligned}a &= \frac{\sin\Delta}{\pi V_E} \\ b_{E'} &= \frac{V_{E'}}{\pi V_E^*} \frac{\sin\Delta}{E - E'} - \cos\Delta \delta(E - E')\end{aligned}\quad (3.4)$$

其中

$$\Delta = -\arctan \frac{\pi |V_E|^2}{E - E_{\varphi} - F(E)} \quad (3.5)$$

$$F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'}$$

我們的目的是為了探討由一個初始態  $i$  躍遷到  $\Psi_E$  的機率，考慮一個躍遷算子  $T$ ，使得

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \Phi | T | i \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta \quad (3.6)$$

其中 
$$\Phi = \varphi + P \int dE' \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{E - E'} \quad (3.7)$$

為不連續態  $\varphi$  修改為連續的混合態  $\Phi$ 。當共振能量為  $E = E_\varphi + F$  造成一個  $\langle \Psi_E | T | i \rangle$  很大的吸收，然而由 (3.6) 可知此共振由奇函數  $\sin \Delta$  和偶函數  $\cos \Delta$  互相影響，造成次共振吸收峰的一邊躍遷機率降低。

$|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2$  與對於沒有微擾的連續態躍遷機率為

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2} = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (3.8)$$

其中 
$$\varepsilon = \frac{E - (E_\varphi + F)}{\pi |V_{E'}|^2} = \frac{E - (E_\varphi + F)}{\Gamma/2} \quad (3.9)$$

$\Gamma$  為自動游離態吸收峰的半高寬，

$$q = \frac{\langle \Phi | T | i \rangle}{\pi V_E^* (\langle \psi_E | T | i \rangle)} \quad (3.10)$$

所以  $q \sin \Delta$  是造成不對稱的因素，如圖 3.4 所示<sup>[24]</sup>。圖 3.5 為改變不同的  $\Gamma$  值時，吸收峰的變化情形。

1958 年，Fano 和 Cooper 發現在氦原子的光譜中，基態的原子吸收光子後，可能變成激發態、或基態的  $\text{He}^+$  離子、或無限多的激發態

或是  $\text{He}^{++}$  離子，而干涉作用就發生在最後的態之間<sup>[26]</sup>。其實這樣的現象並不侷限在稀有氣體光譜中，其他如電場中的超晶格和半導體加入雜離子的系統中由於在電子激發游離能之上時，電子束縛的非連續態與非束縛的連續態彼此的競爭，造成 Fano 耦合現象<sup>[25]</sup>。

一般而言，紅外光譜與拉曼光譜中觀察到不對稱的吸收峰可能暗指三種形式的耦合作用，分別為光子與聲子、光子與電子以及電子與聲子的耦合，如圖 3.6 所示<sup>[27]</sup>。紅外光譜與拉曼光譜的能量數量級恰好為晶格振動聲子的能量層級，我們知道聲子的能量隨著振動模式不同而不一樣，因此階屬不連續態，但電子的能階可能因為熱擾動或是晶體的不純與缺陷而分裂呈連續分佈。考慮一電子基態  $|i\rangle$ 、一個虛擬態、一個不連續聲子能階  $|p\rangle$  和連續的電子能量密度  $\rho(E)$ ，首先忽略電子和聲子的直接耦合，系統中將會有由虛擬態掉落至聲子能階（經由矩陣元素  $W_p$ ）和由虛擬態掉至連續態（經由矩陣元素  $W_e$ ）的兩個獨立躍遷過程，若是聲子和電子連續能階誘發一個互相作用的位勢  $V_{e-p}$ ，將使得電子能態因聲子的衰變而增加，因而產生不對稱的光譜線，如圖 3.7 所示<sup>[28]</sup>。

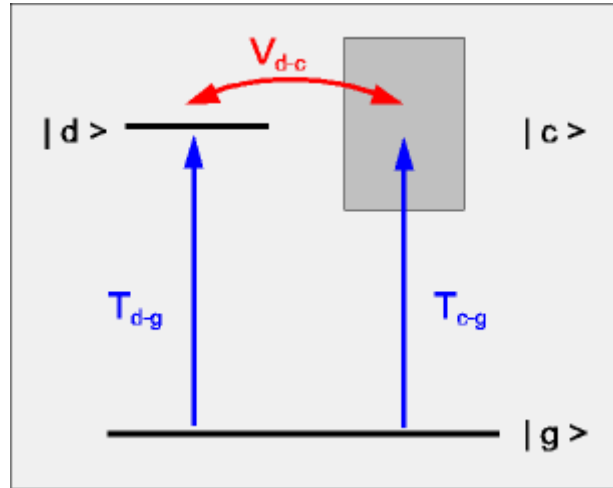


圖 3.1 Fano 耦合系統的能量示意圖。取材於文獻<sup>[25]</sup>。

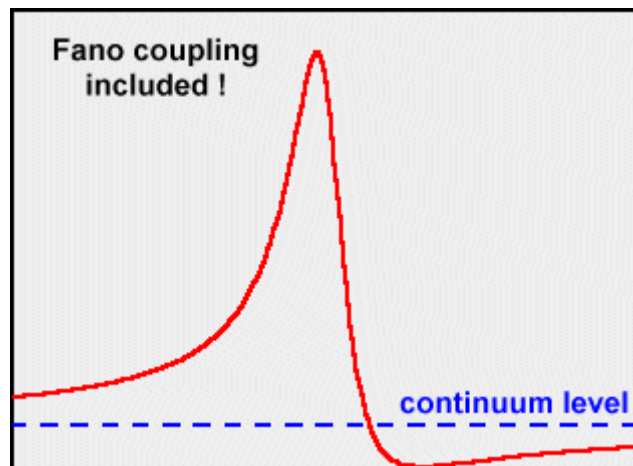


圖 3.2 Fano 耦合作用下，造成不對稱的譜線。取材於文獻<sup>[25]</sup>。

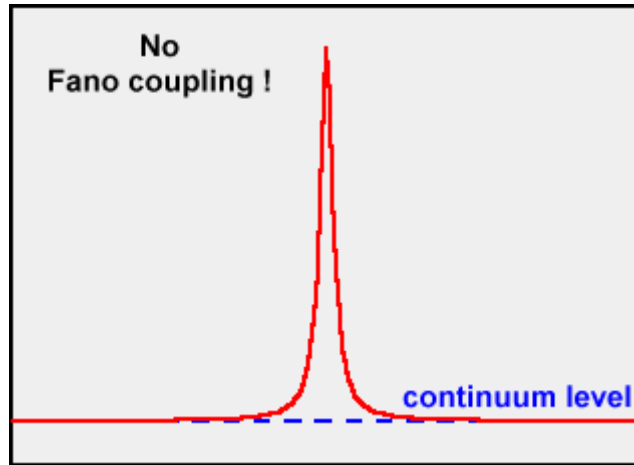


圖 3.3 沒有 Fano 耦合作用，只有連續態與不連續態的疊加。取材於文獻<sup>[25]</sup>。

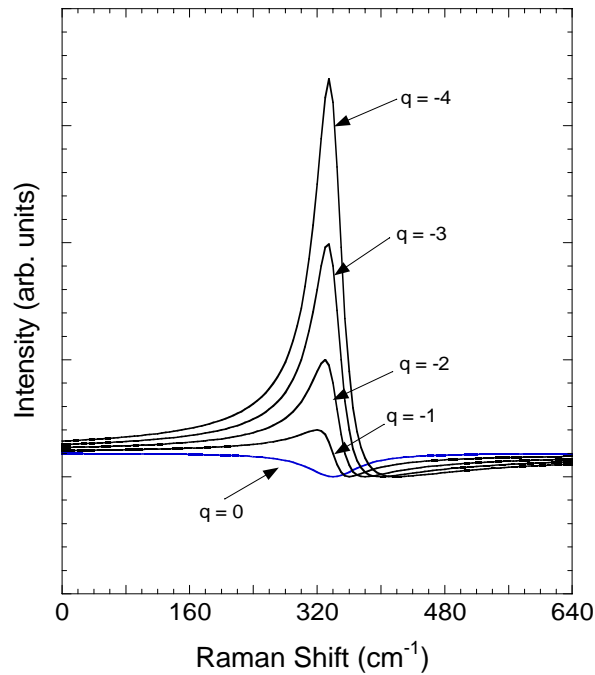


圖 3.4 理想不連續自動游離能階在連續態下，改變不同  $q$  值所得的不對稱曲線。取材於文獻<sup>[28]</sup>。

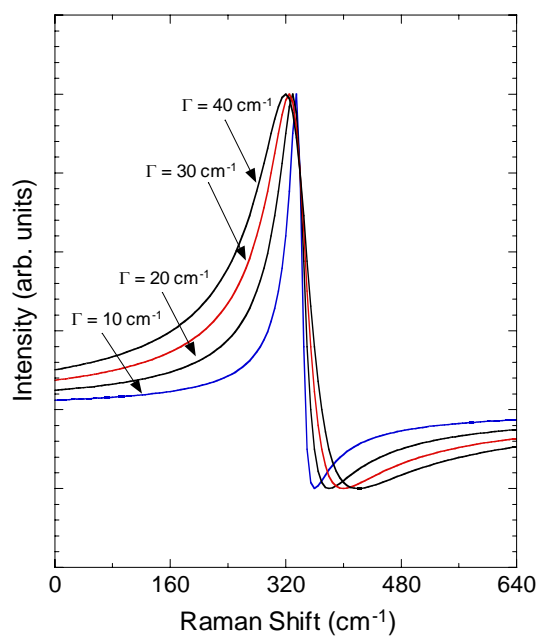


圖 3.5 理想不連續自動游離能階在連續態下，改變不同 $\Gamma$ 值所得的不對稱曲線。取材於文獻<sup>[28]</sup>。

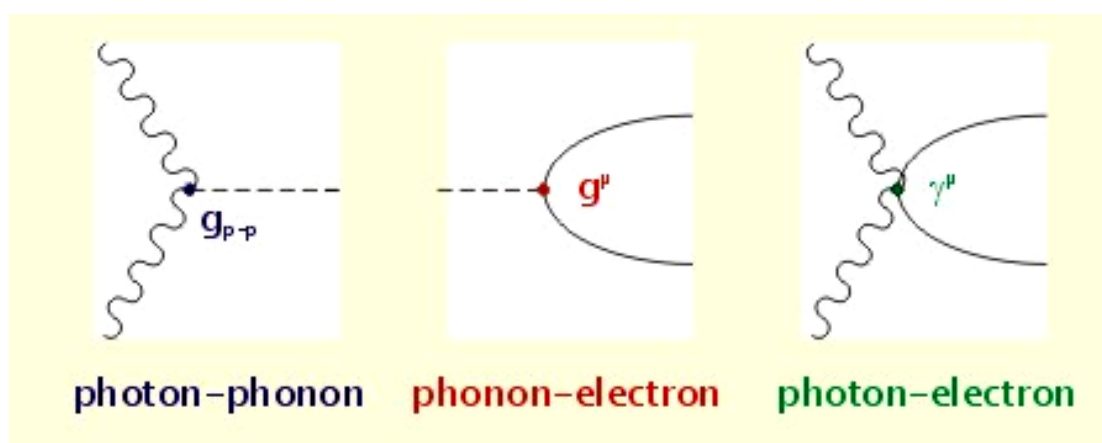


圖 3.6 光子、聲子與電子間互相耦合的三種形式。取材於文獻<sup>[27]</sup>。

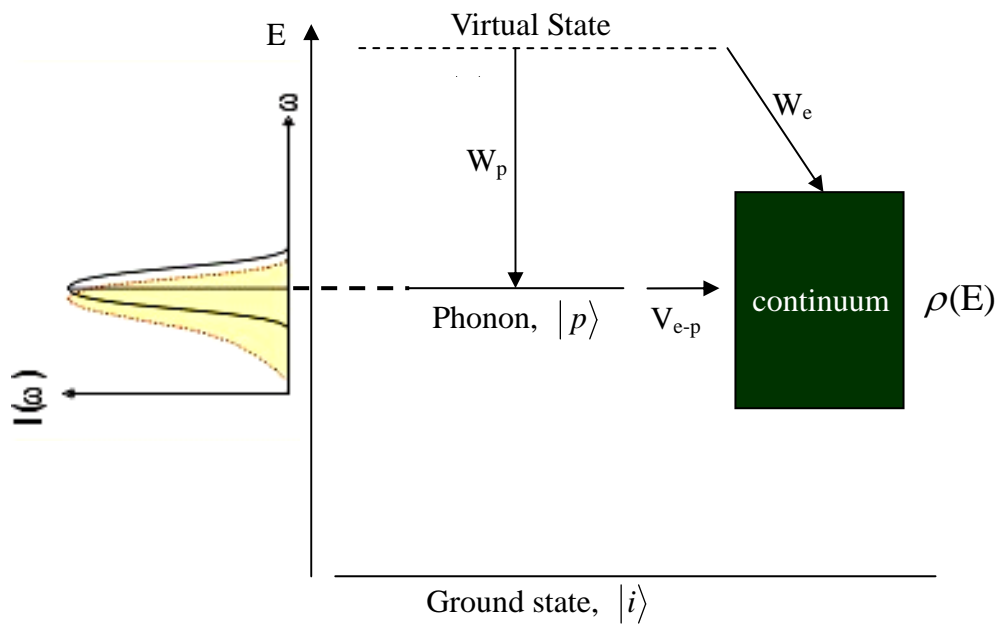


圖 3.7 聲子的不連續能階 $|p\rangle$ 與電子的連續態 $\rho(E)$ ，因位勢 $V_{e-p}$ 產生的能量 Fano 耦合示意圖。取材自文獻<sup>[27,28]</sup>。