量子信息基础

第四章：含时微扰论

林 星
浙江大学信息与电子工程学院

ppt copied from Prof. Chaoyuan Jin
Revised by Dr. Xing Lin

C4-1 二能级系统和跃迁几率

课程回顾

- 从本征方程出发 $H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$ 引入微扰算符 H'，得到 $(H_0+\lambda H')\psi_n = E_n\psi_n$ 。
- 定态微扰论求近似解，就是从无微扰 H^0 本征方程的精确解 ψ_n^0 和 E_n^0 出发，在有微扰 H' 时，用逐步逼近法求得 H 本征方程的近似解 ψ 和 E 。
- 无简并情况下，能量的一级修正 $E_n^1 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle$ 和波函数的一级修正 $\psi_n^1 = \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0-E_m^0}\psi_m^0$ 。

  能量的二级修正 $E_n^2 = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle|^2}{E_n^0-E_m^0}$ 。
- 有简并情况下，能量的一级修正 $E_\pm^1 = \frac{1}{2}\left[W_{aa}+W_{bb}\pm\sqrt{(W_{aa}-W_{bb})^2+4|W_{ab}|^2}\right]$，

  其中 $W_{ij} \equiv \langle\psi_i^0|H'|\psi_j^0\rangle, \qquad i,j=a,b$ 。
- 简并微扰论可以描述耦合势阱，多重简并的情况可以解释周期性势阱的能带产生。

含时微扰论

- 定态微扰论可以解决复杂形状势阱的实际问题，增强对耦合势阱模型的理解。
- 但定态微扰论只适用于微扰算符 H' 不随时间变化的情形，当外界微扰是时间的函数时（如电磁波），则适用于含时微扰论。
- 由于微扰 $H'(t)$ 随时间变化，体系的哈密顿算符 H 也将随时间变化，体系的能量不再守恒，会发生状态的跃迁。
- 含时薛定谔方程可以用含时微扰论的方法近似求解：即用无微扰时的定态波函数近似计算有微扰项 $H'(t)$ 存在情况下的波函数，进而计算状态跃迁的几率。
- 本章主要论述，伴随能量状态的改变，体系可能会辐射或吸收光子。
- 含时微扰论对研究电子的能级转移有重要意义，可应用于固体光电子器件，如激光器、发光二极管、光探测器、光敏传感器、光放大器、太阳能电池等器件研制。

薛定谔方程的含时通解

- 定态波函数　$\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$

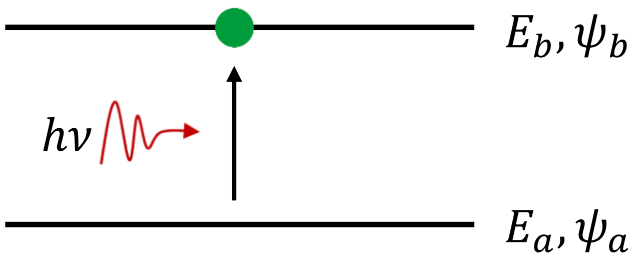
- 自由粒子的波函数（薛定谔方程含时通解）

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = A_0 e^{i\vec{p}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$$

- 解薛定谔方程的过程简化为

解定态薛定谔方程 $\Rightarrow$ $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$ $\Rightarrow$ $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$

二能级系统



- 原子能级
- 自旋
- 势阱中的能级
- 导带/价带

定态薛定谔方程

$$H^0\psi_a = E_a\psi_a \qquad H^0\psi_b = E_b\psi_b$$

波函数满足正交归一性

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \qquad (i, j = a, b)$$

二能级体系的定态波函数一般形式为 ψ_a 和 ψ_b 的线性组合：

$$\Psi(0) = c_a\psi_a + c_b\psi_b$$

其中

$$|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$$

含时通解为 $\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}$ ……❶

$$|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$$

含时微扰

能量算符 H 可分为与时间无关的部分 H^0 和与时间有关的部分 $H'(t)$

$$H(t) = H^0 + H'(t) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❷}$$

其中 H^0 的本征函数和本征值都可精确求出

$$H^0\psi_n = E_n\psi_n$$

如何求解 $H(t)$ 的含时薛定谔方程?

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = H(t)\Psi(t)$$

已知

$$\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_at/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_bt/\hbar} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❶}$$

$$|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$$

含时微扰论就是如何求线性含时系数 $c_a(t)$ 和 $c_b(t)$ 的问题。

含时系数(1)

$$H(t) = H^0 + H'(t) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❷}$$

$$\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❶}$$

将含时波函数❶和含微扰项的哈密顿量❷代入薛定谔方程 $H(t)\Psi(t) = i\hbar\dfrac{\partial\Psi(t)}{\partial t}$

$$\cancel{c_a H^0 \psi_a e^{-iE_a t/\hbar}} + \cancel{c_b H^0 \psi_b e^{-iE_b t/\hbar}} + c_a H'\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b H'\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}$$
$$= i\hbar\left[\dot{c}_a\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} + \cancel{c_a\psi_a\left(-\frac{iE_a}{\hbar}\right)e^{-iE_a t/\hbar}} + \cancel{c_b\psi_b\left(-\frac{iE_b}{\hbar}\right)e^{-iE_b t/\hbar}}\right]$$

$$c_a H'\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b H'\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar\left[\dot{c}_a\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + \dot{c}_b\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}\right]$$

左乘 ψ_a^* 求积分得到

$$c_a\langle\psi_a|H'|\psi_a\rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b\langle\psi_a|H'|\psi_b\rangle e^{-iE_b t/\hbar} = i\hbar\dot{c}_a e^{-iE_a t/\hbar}$$

定义

$$H'_{ij} \equiv \langle\psi_i|H'|\psi_j\rangle$$

含时系数(2)

从上式可得

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar}\left[c_a H'_{aa} + c_b H'_{ab} e^{-i(E_b - E_a)t/\hbar}\right] \qquad \dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar}\left[c_b H'_{bb} + c_a H'_{ba} e^{i(E_b - E_a)t/\hbar}\right]$$

通常情况，微扰矩阵的对角项为0，即：

$$H'_{aa} = H'_{bb} = 0$$

因此，含时系数可化简为

$$\begin{cases} \dot{c}_a = -\dfrac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t} c_b \\ \dot{c}_b = -\dfrac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t} c_a \end{cases} \qquad \omega_0 \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

这里我们隐含了假设 $E_b > E_a$

各阶近似

$$\begin{cases} \dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t} c_b \\ \dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t} c_a \end{cases}$$

假设粒子处于低能级状态，这时有 $c_a(0) = 1, \quad c_b(0) = 0$

如果微扰项 H' 足够小，**零阶近似：** $c_a^{(0)}(t) = 1, \quad c_b^{(0)}(t) = 0$

一阶近似：

$$\frac{dc_a^{(1)}}{dt} = 0, \quad \frac{dc_b^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t}$$

$$c_a^{(1)}(t) = 1, \quad c_b^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt'$$

二阶近似：

$$\frac{dc_a^{(2)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t} \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt'$$

$$c_a^{(2)}(t) = 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t H'_{ab}(t') e^{-i\omega_0 t'} \left[\int_0^{t'} H'_{ba}(t'') e^{i\omega_0 t''} dt''\right] dt'$$

跃迁几率

二能级系统存在微扰时 $\Psi(t)=c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar}+c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}$

在 $t=0$ 时刻，体系未受微扰，处于 H^0 的本征态$\psi_{a,b}$。当有含时微扰 $H'(t)$ 时，体系能量不再守恒，体系的状态变为叠加态 $\Psi(t)$。

含时系数的物理意义：

$$|c_{a,b}(t)|^2=t\text{时刻体系处于}\psi_{a,b}\text{态的几率}=0\text{到}t\text{时间内体系从}\psi_{b,a}\text{态跃迁到}\psi_{a,b}\text{的几率}$$

在二能级系统中，从态ψ_i 跃迁到态 $\psi_j(j\neq i)$ 的跃迁几率为：

$$P_{i\to j}(t)=|c_j(t)|^2=\left|-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H'_{ji}(t)e^{i\omega_0 t}dt\right|^2$$

周期性微扰

如果微扰为三角函数形式 $$H'(\mathbf{r},t)=V(\mathbf{r})\cos(\omega t)$$

这种情况下有： $$H'_{ab}=V_{ab}\cos(\omega t) \qquad V_{ab}=\langle\psi_a|V|\psi_b\rangle$$

在一阶近似下 $$c_b(t)\cong-\frac{i}{\hbar}V_{ba}\int_0^t\cos(\omega t')e^{i\omega_0 t'}dt'=-\frac{iV_{ba}}{2\hbar}\int_0^t\left[e^{i(\omega_0+\omega)t'}+e^{i(\omega_0-\omega)t'}\right]dt'$$
$$=-\frac{iV_{ba}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t}-1}{\omega_0+\omega}+\frac{e^{i(\omega_0-\omega)t}-1}{\omega_0-\omega}\right]$$

在共振情况下 $$\omega_0+\omega\gg\omega_0-\omega$$ 旋转波近似（RWA）

$$c_b(t)\cong-\frac{iV_{ba}}{2\hbar}\frac{e^{i(\omega_0-\omega)t/2}}{\omega_0-\omega}\left[e^{i(\omega_0-\omega)t/2}-e^{-i(\omega_0-\omega)t/2}\right]=-\frac{iV_{ba}}{\hbar}\frac{\sin[(\omega_0-\omega)t/2]}{\omega_0-\omega}e^{i(\omega_0-\omega)t/2}$$

跃迁几率 v.s. t

所以二能级系统吸收能量的跃迁几率为

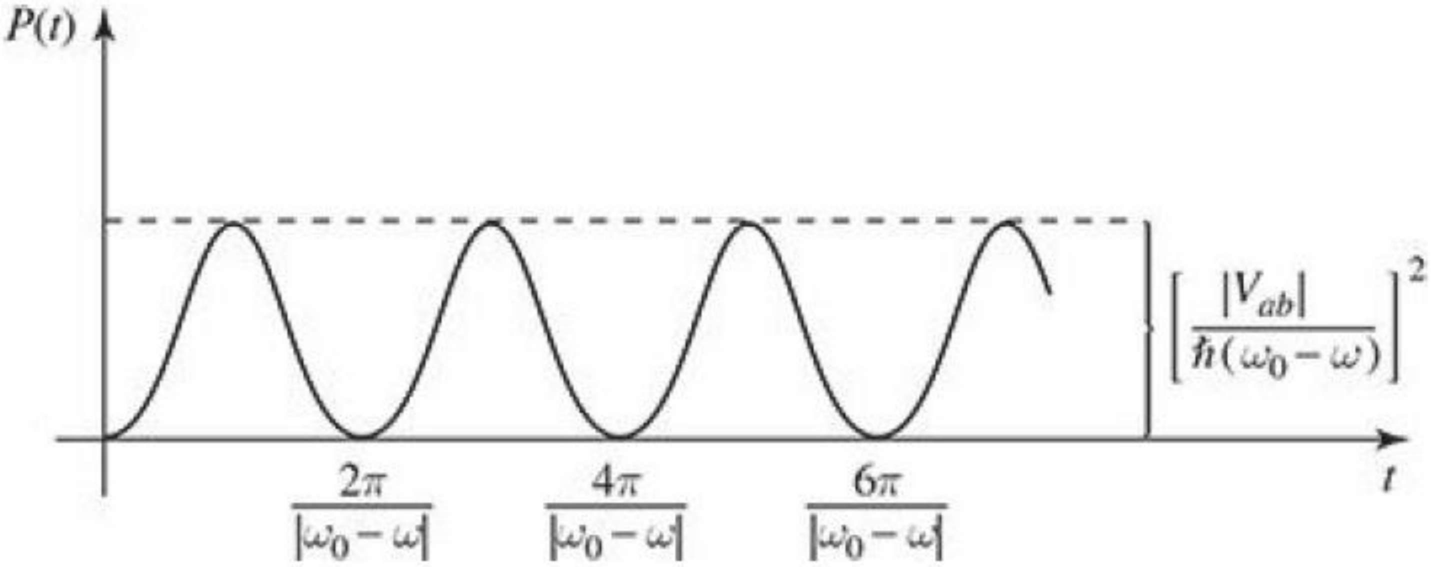
$$P_{a\to b}(t) = |c_b(t)|^2 \cong \frac{|V^{ba}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

假设t=0处于100% a态，即基态

对于释放能量同样有：

$$P_{b\to a}(t) = |c_a(t)|^2 \cong \frac{|V^{ab}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

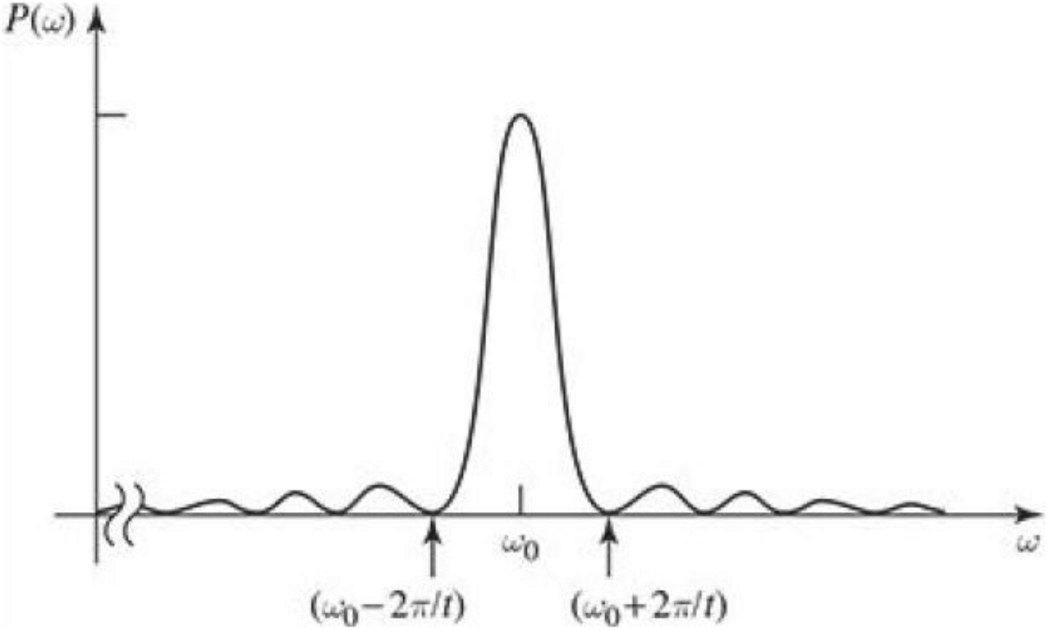
假设t=0处于100% b态，即基态



跃迁几率 v.s. ω

$$P_{a\to b}(t)=|c_b(t)|^2\cong\frac{|V^{ba}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

跃迁几率与外界微扰的角频率 ω 有关，还与微扰矩阵元 V^{ba} 和 V^{ab} 有关。只有 $\omega=\omega_0=\frac{E_b-E_a}{\hbar}$ 时，才能产生足够强的跃迁。



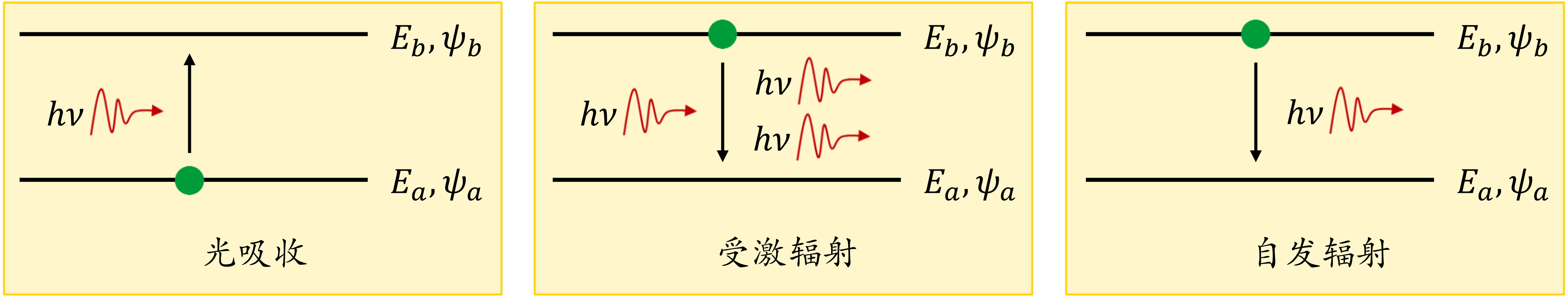
光吸收和光发射的三种过程

- 本节研究周期性电磁场对原子中电子的微扰，伴随着光子的吸收或辐射，计算在微扰作用下吸收光子或发射光子的几率。
- 原子吸收或发射光分成三种情况：

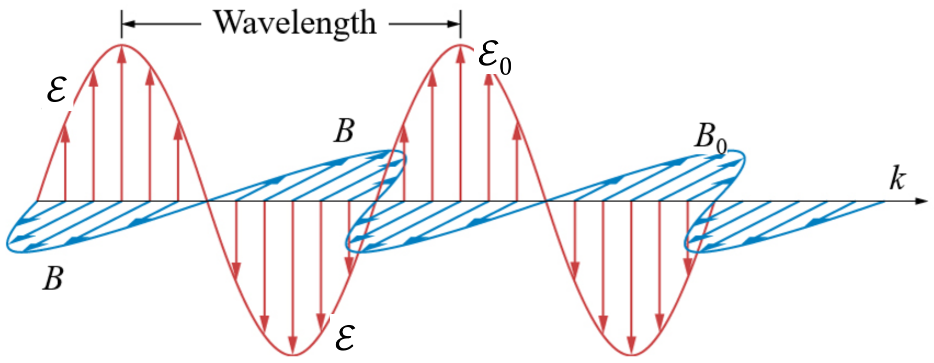
a) 在入射光的作用下，吸收光子，原子从低能级向高能级跃迁，称为**光吸收**；

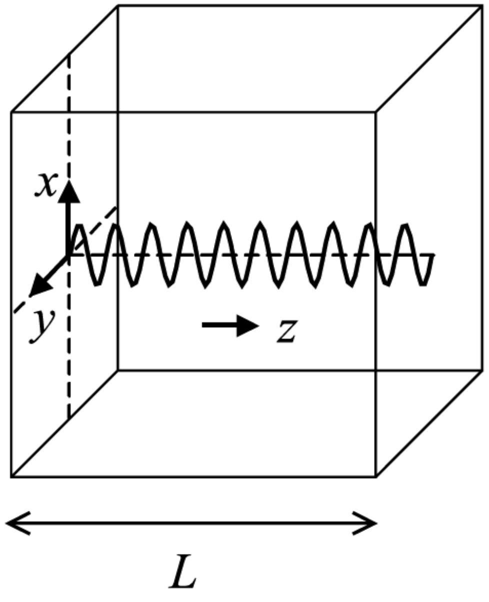
b) 在入射光的作用下发射光子，原子从高能级向低能级跃迁，称为**受激辐射**；

c) 在无外电场作用下，原子自发地由高能级向低能级跃迁，同时发射光子，称为**自发辐射**。



电磁场哈密顿量（回顾）





电磁场能量密度： $U = \frac{1}{2}\varepsilon_0\mathcal{E}^2 + \frac{1}{2}\frac{B^2}{\mu_0}$

正方体V内的能量： $E = \frac{V}{4}\left(\varepsilon_0\mathcal{E}_0^2\sin^2(\omega t) + \frac{B_0^2}{\mu_0}\cos^2(\omega t)\right)$

定义：

$$\begin{cases} q(t) = \left(\frac{\varepsilon_0 V}{2\omega^2}\right)^{1/2}\mathcal{E}_0\sin(\omega t) \\ p(t) = \left(\frac{V}{2\mu_0}\right)^{1/2} B_0\cos(\omega t) \end{cases} \qquad B_0 = \mathcal{E}_0/c_0$$

$$\therefore H = E = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$$ 磁场和电场

经典谐振子：

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 x^2\right)$$ 动能和势能

电磁场-物质相互作用微扰

假设我们处理的二能级系统是原子的电子能级，这时入射光的电场强度可以写为

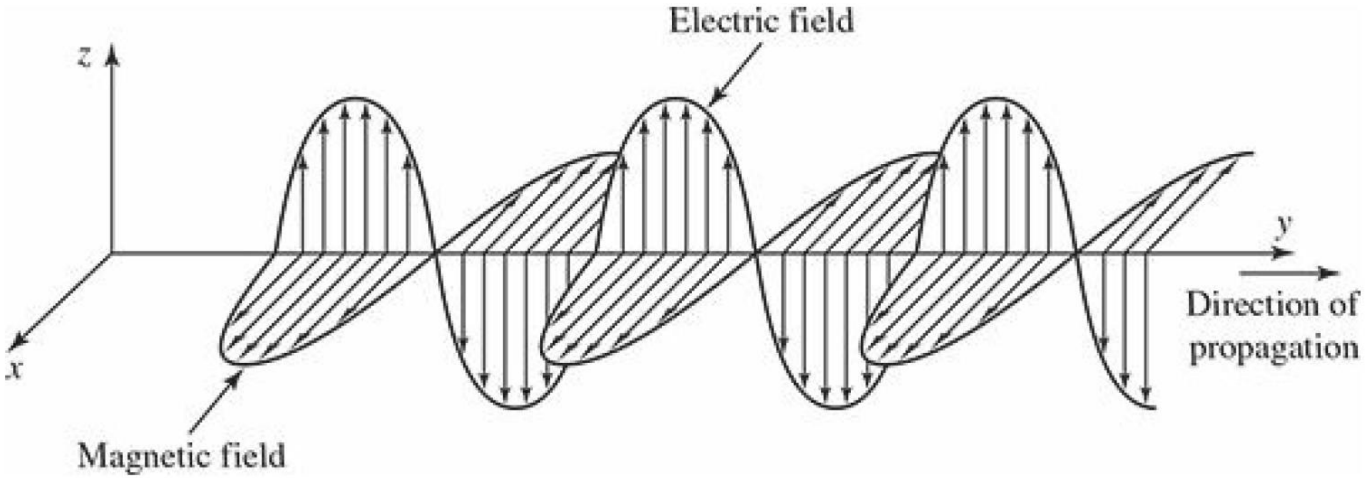
$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$$

假设原子处在原点，入射光的波长远大于原子的尺寸，所以原子内部的具体电荷分布可以忽略

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t)$$

微扰项可以写为含时电场和电偶极子（电子和原子核）的作用

$$H'_{ba} = -\wp \cdot \mathcal{E}_0 \cos(\omega t) = V_{ab} \cos(\omega t)$$



跃迁几率

$$\begin{cases} \dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} H'_{ab} e^{-i\omega_0 t} c_b \\ \dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t} c_a \end{cases}$$

考虑到，当体系从低能级吸收一个光子跃迁到高能级的几率为

$$P_{a\to b}(t) \cong \frac{|V^{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

所以光子的吸收几率为

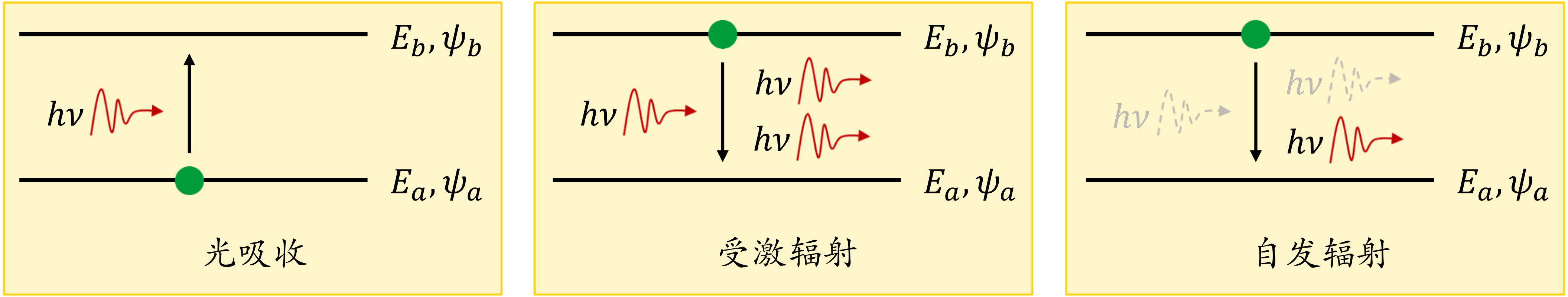
$$P_{a\to b}(t) \cong \left(\frac{|\wp|\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

如果我们假设起始状态为 $c_a(0)=0, c_b(0)=1$，经过推导可以得到

$$P_{b\to a}(t) \cong \left(\frac{|\wp|\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

所以无论电子在高能级还是低能级，在一个光子作用下变换能级的几率是一样的！

吸收和发射光子的几率



- 受激辐射与光吸收是相反的过程。光吸收是电子处于低能级，在外界入射光的作用下，电子从低能级向高能级跃迁，吸收光子。受激辐射是电子处于高能级，在外界入射光的作用下，电子从高能级向低能级跃迁，发射光子。
- 选定两个能级 $E_a < E_b$。则受激辐射从高能级到低能级的跃迁速率与光吸收从低能级到高能级的跃迁速率相等：$P_{b\to a} = P_{a\to b}$。
- 自发发射是由于真空零点能带来的“零点辐射”，导致电子从高能级跃迁至低能级，可以看作二能级系统在“虚光子”扰动下的受激辐射。

参考文献

- 二能级系统含时微扰论主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第11.1节。
- 光吸收和光发射过程主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第9.2-9.3节。

- 含时微扰论的一般形式可补充阅读：
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第8-1小节的内容。
  - 曾谨言，量子力学（第5版），科学出版社。第12.3小节的内容。
- 光吸收和光发射的一般形式讨论可补充阅读：
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第8-3小节的内容。
  - 曾谨言，量子力学（第5版），科学出版社。第12.3小节的内容。
  - Mark Fox, Quntum Optics – An Introduction, Oxford University Press (2006)。