Application of Quantum Mechanics

Talk 5-Shine a light

Haoting Xu

xuht9@mail2.sysu.edu.cn

https://github.com/HaotingXu/seminar_lec/shine_a_light

高中物理的疑惑

在高中物理选修3-5我们学过，如果使用光照射原子，如果光子的能量恰好为

$$h\nu = E_2 - E_1$$

那么电子就会从状态1(可以是基态)跃迁到状态2(激发态)上。激发态不稳定，立刻又会落回基态，发出同样频率的光子。

But why?

原子物理的疑惑

学过量子力学之后大家都知道，氢原子的一个状态是不同本征态之间的叠加(加上一个时间震荡因子)

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i e^{-iEt/\hbar} |\psi_i\rangle$$

根据通常的量子力学，本征态不论是激发态还是基态都及其稳定，为何激发态会自发地向基态转变? 既然是不同本征态的叠加，何为跃迁?

跃迁的物理本质

光的本质是电磁波，在这里我们先使用经典的处理方法，完整的处理需要将光场量子化(之后会提到)。对于单色光(平面波)，有

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)},\ \vec{B} = \frac{1}{c}(\hat{\vec{k}} \times \vec{E}_0) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$$

其中角频率和波长

$$\omega = c|\vec{k}|,\ \lambda = 2\pi c/\omega$$

对光子的条件

(1) 光子的波长与**跃迁所需能量相近**

(2) 光的波长远远大于原子的尺度 $\lambda >> a_0$，所以电磁场可认为是空间均匀的

上述两种条件是自洽的，典型的波长为$\lambda \simeq \frac{2\pi a_0}{\alpha}$, $\alpha = 1/137$。

电场vs磁场

斯塔克效应引起的能级分裂

$$\Delta E \simeq \frac{e\varepsilon\hbar}{mc\alpha}$$

塞曼效应引起的能级分裂

$$\Delta E \simeq \frac{eB\hbar}{2m} = \frac{e\varepsilon\hbar}{2mc}$$

电场引起的分裂大概是磁场的137倍，所以我们暂时不考虑磁场的效应。

哈密顿量

带电粒子在电磁场中的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} + e\vec{A})^2 + q\phi$$

因为波长远大于玻尔半径，故电场可以看做是时变的。我们这里取$\vec{A} = 0$, $\phi = \vec{E}_0 \cdot \vec{x}\cos(\omega t)$，电子总的哈密顿量可看成氢原子的哈密顿量加上微扰

$$H = H_0 + \Delta H(t) = H_0 + e\vec{E}_0 \cdot \vec{x}\cos(\omega t)$$

含时微扰

我们只考虑两个我们关注的态，$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$，没有电场的情况下，一般的态是他们俩的线性组合

$$|\Psi(t)\rangle = c_1(t)e^{-iE_1 t/\hbar}|\psi_1\rangle + c_2(t)e^{-iE_2 t/\hbar}|\psi_2\rangle$$

其中$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$，将上式带入含时薛定谔方程中

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t} = (H_0 + \Delta H)|\Psi\rangle$$

得到的式子分别与$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$做内积，定义$\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$

$$\begin{cases} i\hbar\dot{c}_1(t) = & c_1(t)\langle\psi_1|\Delta H|\psi_1\rangle + c_2(t)e^{-i\omega_0 t}\langle\psi_1|\Delta H|\psi_2\rangle \\ i\hbar\dot{c}_2(t) = & c_1(t)e^{i\omega_0 t}\langle\psi_2|\Delta H|\psi_1\rangle + c_2(t)\langle\psi_2|\Delta H|\psi_2\rangle \end{cases}$$

计算矩阵元

矩阵元为

$$\langle\psi_i|\Delta H|\psi_j\rangle = e\vec{E}_0\cdot\langle\psi_i|\vec{x}|\psi_j\rangle\cos\omega t$$

$\vec{x}$是奇宇称算符

$$\langle\psi_i|\vec{x}|\psi_j\rangle = -\langle\psi_i|\hat{\pi}\hat{\vec{x}}\hat{\pi}|\psi_j\rangle = (-1)^{p_i+p_j+1}\langle\psi_i|\vec{x}|\psi_j\rangle$$

故当两个态宇称相同时矩阵元为0，两个态宇称相反时矩阵元不为0。判断宇称用到氢原子波函数

$$\psi = R(r)e^{im\phi}P_l^m(\cos\theta)$$

可见，如果$i=j$，矩阵元为0。两个态宇称相反时才能发生跃迁(选择定则)。

拉比频率

说了这么多，我们得到很多态之间的矩阵元都为0。但是得到矩阵元的一般公式是困难的，反正它只是个常数，我们不妨定义拉比频率

$$\hbar\Omega = e\vec{E}_0\langle\psi_1|\vec{x}|\psi_2\rangle$$

利用上面的定义和欧拉公式$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$，得到

$$\begin{cases} i\dot{c}_1 = & \dfrac{\Omega}{2}\left[e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{i(\omega+\omega_0)t}\right]c_2 \\ i\dot{c}_2 = & \dfrac{\Omega}{2}\left[e^{-i(\omega-\omega_0)t} + e^{i(\omega+\omega_0)t}\right]c_1 \end{cases}$$

因为ω十分接近ω_0，所以$|\omega-\omega_0| << \omega+\omega_0$，所以可见第二项振动的特别快，在时间平均的意义下可以忽略。这个近似叫做旋转波近似，叫这个名字是因为核磁共振(nuclear magnetic resonance)中有类似的处理方法。

拉比共振

采取上述近似后，如果定义$\delta = \omega - \omega_0$，方程变为

$$\begin{cases} i\dot{c}_1 = & \frac{\Omega}{2} e^{i\delta t} c_2 \\ i\dot{c}_2 = & \frac{\Omega}{2} e^{-i\delta t} c_1 \end{cases}$$

现在我们考虑入射光频率恰好等于跃迁所需的频率，即$\delta = 0$，这时方程变为

$$\begin{cases} i\dot{c}_1 = & \frac{\Omega}{2} c_2 \\ i\dot{c}_2 = & \frac{\Omega}{2} c_1 \end{cases}$$

求解方程

取一个初始条件$c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$，得到方程的解

$$\begin{cases} c_1 = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ c_2 = -i\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{cases}$$

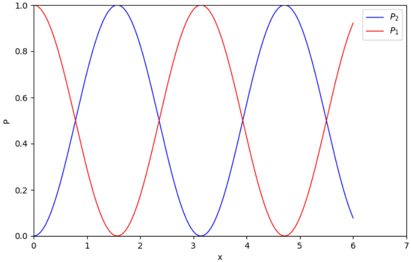
计算取每个态的概率，得到

$$P_1(t) = \cos^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$
$$P_2(t) = \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

可见，状态1的概率和状态2的概率都在不断振动。

拉比振动

将P_1, P_2画出图来如下图所示



这就叫做拉比振动(Rabi Oscillation or Rabi flopping)。振动周期为$\frac{2\pi}{\Omega}$，如果我们照射时间恰好等于$\frac{\pi}{\Omega}$，这之后立即停止照射，就会恰好得到一个激发态。但如果我们照射时间恰好为$\frac{\pi}{2\Omega}$就会恰好得到一个$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle - i|\psi_2\rangle)$，这就是实验上如何制造叠加态的方法。

如果不恰好相等

如果入射光和跃迁的频率不恰好相等，即$\delta \neq 0$，这时有

$$\begin{cases} i\dot{c}_1 = & \dfrac{\Omega}{2} e^{i\delta t} c_2 \\ i\dot{c}_2 = & \dfrac{\Omega}{2} e^{-i\delta t} c_1 \end{cases}$$

化简得到

$$\frac{d^2 c_1}{dt^2} - i\delta \frac{dc_1}{dt} + \frac{\Omega^2}{4} c_1 = 0$$

通解为

$$c_1(t) = e^{i\delta t/2} \left[A \cos\left(\frac{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}}{2} \right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}}{2} \right) \right]$$

不恰好相等

利用初始条件$c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$得到

$$\begin{cases} c_1(t) = & e^{i\delta t/2}\left[\cos\left(\frac{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}{2}\right) - \frac{i\delta}{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}\sin\left(\frac{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}{2}\right)\right] \\ c_2(t) = & -ie^{i\delta t/2}\frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}\sin\left(\frac{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}{2}\right) \end{cases}$$

如果不恰好相等，振动的频率为$\sqrt{\Omega^2+\delta^2}$，即振动频率加快。

$$P_2(t) = \frac{\Omega^2}{\Omega^2+\delta^2}\sin^2\left(\frac{\sqrt{\Omega^2+\delta^2}}{2}t\right)$$

因为拉比频率正比于电场强度，可见如果电场增强，P_2就增大。如果电场特别弱，即$\delta >> \Omega$，上式近似为

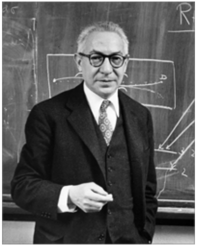
$$P_2(t) \simeq \frac{\Omega^2}{\delta^2}\sin^2\left(\frac{\delta t}{2}\right)$$

磁偶极子跃迁

我们上面讨论的情况都是由于电偶极子能量的跃迁，实际上，如果考虑氢原子的精细结构或者超精细结构(在那里起作用的就是磁偶极矩)，这时主要的效应就是由磁场导致的。上面的推导仍然成立，只要修改拉比频率为

$$\hbar\Omega = \vec{B} \cdot \langle \psi_1 | \vec{\mu} | \psi_2 \rangle$$

Isador Rabi 因为解释了超精细结构的跃迁而获得了1944年诺贝尔物理学奖。



自发辐射

试问在通常的量子力学，如果一个原子处于激发态，把它放在真空中，会发生什么?答案:Nothing Happened. 但是实际上，我们知道它会自发地变为基态，辐射光子。我们说，激发态有一定的寿命τ，这一节我们就来估算τ。
显然，通常的量子力学解释不了上述现象，完整的解释需要用到量子场论。即我们需要学习光子的量子力学描述，在本讲最后我们会涉及一点。
但是，如果假设上述现象是成立的，一个聪明的统计力学方法可以帮助我们估算寿命τ，我们下面介绍这个方法。

衰变方程

假设有N_1个粒子处于基态上，N_2个粒子处于激发态，我们猜测，激发态向基态跃迁的速率(单位时间内跃迁的个数)为A_{21}，我们假设有下列关系成立

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

解得$\tau = 1/A_{21}$。然后我们什么也没算出来，这时我们采取一个聪明的方法，将这一大群原子暴露在黑体谱中$\rho(\omega)$。这时，有一部分基态的电子就会跃迁到激发态，因为激发态的概率正比于该频率光子的能量，这个效应引起的速率为$\rho(\omega_0)B_{12}$。又因为我们黑体谱的存在，又会激发激发态的电子跃迁回基态，这个过程叫做受激辐射(stimulated emission)，这个效应引起的激发态跃迁回基态的速率为$\rho(\omega_0)B_{21}$

爱因斯坦A, B系数

考虑到上述效应，基态和激发态的粒子数目随时间演化的方程改为

$$\begin{aligned}\frac{dN_2}{dt} &= \rho(\omega_0)(B_{12}N_1 - B_{21}N_2) - A_{21}N_2 \\ \frac{dN_1}{dt} &= -\rho(\omega_0)(B_{12}N_1 - B_{21}N_2) + A_{21}N_2\end{aligned}$$

上面的系数A_{21}, B_{21}, B_{12}被称为爱因斯坦A, B系数。

计算爱因斯坦A, B系数

根据统计力学，在温度T下，有

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1}\frac{e^{-E_2/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\hbar\omega_0/k_B T}$$

其中g_1, g_2为基态和激发态上的兼并态数目。如果达到热平衡(基态和激发态粒子数目保持恒定)，则有

$$\rho(\omega_0) = \frac{A_{12} N_2}{B_{12} N_1 - B_{21} N_2}$$

将上述热力学关系式带入，再利用黑体辐射的普朗克公式，得到

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}(g_1/g_2)e^{\hbar\omega_0/kT} - b_{12}} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21},\ A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{21}$$

因此，三个爱因斯坦系数只要计算一个就可以得到另外两个。

计算爱因斯坦A, B系数

回忆电场较弱时激发态出现的概率

$$P_2(t) \simeq \frac{\Omega^2}{\delta^2} \sin^2\left(\frac{\delta t}{2}\right)$$

如果假设电场$\vec{E} = (0, 0, \varepsilon)$，则有

$$\Omega^2 = \frac{e^2 \varepsilon^2}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle|^2$$

利用$\rho(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$，对于所有的频率积分。

$$P_2(t) = \frac{2e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle|^2 \int d\omega \frac{\rho(\omega)}{(\omega - \omega_0)^2)} \sin^2\left(\frac{(\omega - \omega_0)}{2} t\right)$$

计算爱因斯坦A, B系数

因为上述积分只在$\omega = \omega_0$处贡献比较大，所以可以作近似$\rho(\omega) = \rho(\omega_0)$，得到

$$P_2(t) = \frac{e^2\pi}{\epsilon\hbar^2}\rho(\omega_0)|\langle\psi_1|z|\psi_2\rangle|^2 t$$

实际上，上面只是得到了一个一阶近似，真正重要的是

$$\dot{P}_2(t) = \frac{e^2\pi}{\epsilon\hbar^2}\rho(\omega_0)|\langle\psi_1|z|\psi_2\rangle|^2$$

这就是原子对于光的吸收速率。 最终我们得到了爱因斯坦系数

$$B_{12} = \frac{e^2\pi}{3\epsilon\hbar^2}|\langle\psi_1|\vec{x}|\psi_2\rangle|^2$$

上面的1/3因子是因为考虑了各个方向的缘故。所以当矩阵元越小，激发态生存的时间就越长。

如果矩阵元消失

矩阵元消失意味着加入振荡的电场时，激发态不会向基态衰变：
激发态在电偶极子跃迁的情况下是稳定的。
但是这并不意味着激发态永远不变，可以存在其他可能的路径。

对自旋的限制

首先,位置算符与自旋无关，这意味着要求

$$\Delta s = \Delta m_s = 0$$

否则，矩阵元消失。

对z轴角动量的限制

哈密顿量微扰项一部分为$E_z \cdot \langle\psi|z|\psi\rangle$，实际上，利用对易关系$[L_z, z] = 0$，有

$$\langle n', l'm'|[L_z, z]|n, l, m\rangle = \hbar(m' - m)\langle n', l'm'|z|n, l, m\rangle$$

所以只有当$m = m'$时，$\langle n', l'm'|z|n, l, m\rangle \neq 0$。故如果电场在$z$轴，当且仅当$\Delta m = 0$时才能发生跃迁。

对z轴角动量的限制

如果电场在x, y轴，由对易关系$[L_z, x \pm iy] = \pm\hbar(x \pm iy)$可得

$$\begin{aligned}\langle n', l', m'|[L_z, x \pm iy]|n, l, m\rangle &= \hbar(m' - m)\langle n', l', m'|x \pm iy|n, l, m\rangle \\ &= \pm\hbar\langle n', l', m'|x \pm iy|n, l, m\rangle\end{aligned}$$

所以只有当

$$\Delta m = \pm 1$$

矩阵元$\langle n', l' m'|[L_z, x \pm iy]|n, l, m\rangle$才不为0。故如果波矢在$z$轴，则满足$\Delta m = \pm 1$才能跃迁。

对l的限制

同理，利用对易关系$[L^2,[L^2,\vec{x}]]=2\hbar^2(\vec{x}L^2+L^2\vec{x})$ 最终可以得到$\Delta l=\pm1$时，才能发生跃迁。上述推导感觉上很凑巧，一个更加系统地方法是使用 Wigner-Eckart 定理，这个定理基于旋转群的表示论。

例子

$2p \to 1s\ \tau \simeq 10^{-9}\,\mathrm{s}$
$2s \to 1s$ Forbidden, find another route $\tau \simeq 10^{-1}\,\mathrm{s}$
对于磁偶极子的跃迁，有不同的跃迁规则。氢原子的超精细能级:10 million years!