介质对光的吸收与密度矩阵

(C) balabalabalalaba

一个是经典宏观的行为，一个是量子力学的语言，这两者如何联系起来呢？我也不是很清楚，但正是因为我不清楚，所以我写下了这篇博客，其目的就是为了探究两者的关系。好消息是这两者一定是有很简单的联系的，我需要将其挖掘出来。

密度矩阵

这里有一堆由相同原子构成的介质，或者是气体，每个原子都会处于不同的状态，换句话说，处于不同状态的原子的个数是不同的，也就是占的比例是不同的，这是我们从单个原子的角度来看的思考方式，如果我们换个角度来思考，将整个气体看成是一个系统，那么我们描述这个系统的状态就可以用概率分布来描述，在量子力学里面这个分布函数就是密度矩阵。知道了密度矩阵，我们就可以求解整个系综的平均值，而经典的宏观行为一般正是对应着微观世界的平均效应，说不定这样我们就可以将密度矩阵与介质对光的吸收联系在一起了。

我们以原子的能级为例引入密度矩阵，设原子能级（能量的本征态）为:

$$|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |i\rangle, \ldots$$

每个原子的状态将是上述这些本征态的线性组合，设有N_k个原子的状态为$|\psi_k\rangle$，其可以写为：

$$|\psi_k\rangle = \sum_i c_k^{(i)} |i\rangle,$$

那么整个系统对于某一物理量A的系综平均就可以写为：

$$\langle A\rangle = \frac{1}{N}\sum_k N_k \langle\psi_k|A|\psi_k\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i,j,k} N_k c_k^{(j)} \left(c_k^{(i)}\right)^* \langle i|A|j\rangle$$

定义密度矩阵的矩阵元为：

$$\rho_{ij} = \sum_k \frac{N_k}{N} c_k^{(i)} \left(c_k^{(j)}\right)^*$$

容易发现$\rho_{ij} = (\rho_{ji})^*$，这说明我们定义的密度矩阵是一个厄米矩阵或者称为厄米算符。那么物理量A的系综平均就可以写为：

$$\langle A\rangle = \sum_{i,j} \rho_{ji} \langle i|A|j\rangle = \sum_{i,j} \langle j|\rho|i\rangle \langle i|A|j\rangle = \mathrm{Tr}\,[\rho A].$$

我猜我们所需要的密度矩阵的知识就是这些，这使得我们在原子能级与宏观平均量之间搭建了一座桥梁，只要我们知道这个系统的密度矩阵，我们就可以得到这个系统关于任何可观测量的系综平均值。接下来便是寻找反映吸收的物理量。

极化与吸收

经典电动力学中的极化与吸收是联系在一起的，为此我们考虑“加法形式”的本构关系：

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = (\varepsilon_0 + \eta)\mathbf{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\mathbf{E},$$

我称η为极化率，我们设电场的形式为（我们现在考虑简单的线偏振）：

$$E = \Re[E_0 e^{i(kr-\omega t)}],$$

其振幅为E_0，其中：

$$k = \frac{\omega}{c} n,$$
$$n = n' + in'' = \sqrt{1 + \frac{\eta}{\varepsilon_0}} \approx 1 + \frac{1}{2}\frac{\eta}{\varepsilon_0},$$

所以，当电场在介质中传播到$r = l$时，其振幅衰减为：

$$E_l = E_0 e^{(-\frac{\eta''\omega}{2\varepsilon_0 c} l)}$$

其中η''为η的虚部，于是光强就衰减为（光强正比于场强的平方）：

$$I_l = I_0 e^{(-\alpha l)},$$

其中α为吸收系数，其定义为：

$$\alpha = \frac{\eta''\omega}{\varepsilon_0 c},$$

我们成功的将极化率与吸收联系在一起了。

系统吸收率与密度矩阵的联系

当我们将极化率与密度矩阵联系在一起的时候，目标就会被实现。我们考虑一束平面线偏振光：

$$E = \Re[E_0 e^{i(kr-\omega t)}],$$

其作用于介质，假设光的偏振和频率特性，导致其选择定则其只在$|1\rangle, |2\rangle$两个态上发生跃迁，也就是说原子的电偶极矩μ只有$\mu_{12}, \mu_{21} \neq 0$。整个系统的电极矩用系综平均可以写为：

$$P = N\langle\mu\rangle = \mathrm{Tr}[\rho\mu] = N(\rho_{12}\mu_{21} + \rho_{21}\mu_{12}),$$

在光与原子的相互作用中，我们一般采用interaction picture。也就是说令：

$$\rho_{12} = \sigma_{12} e^{i\omega t},$$
$$\rho_{21} = \sigma_{21} e^{-i\omega t},$$

带入可得：

$$\begin{aligned} P &= N\left(\left((\mu_{21}\sigma_{12})^* + (\mu_{21}\sigma_{12})\right)\cos\omega t + i\left((\mu_{21}\sigma_{12}) - (\mu_{21}\sigma_{12})^*\right)\sin\omega t\right) \\ &= 2N\left(\Re\left(\mu_{21}\sigma_{12}\right)\cos\omega t + \mathrm{Im}\left(\mu_{21}\sigma_{12}\right)\sin\omega t\right) \end{aligned}$$

与此同时：

$$P = \Re(\eta E_0 e^{i(kr-\omega t)}) = \eta' E_0 \cos\omega_p t + \eta'' E_0 \sin\omega_p t$$

于是我们得到：

$$\eta'' = \frac{2N}{E_0}\mathrm{Im}\left(\mu_{21}\sigma_{12}\right)$$

电场我们用拉比频率表示：

$$E_0 = \Omega\hbar/\mu_{21}$$

那么吸收率就可以表示为：

$$\alpha = \frac{\eta''\omega}{\varepsilon_0 c} = \frac{2N\mu_{21}^2\omega}{\Omega\hbar\varepsilon_0 c}\mathrm{Im}\left(\sigma_{12}\right)$$

其中我假设了μ_{21}为实数（也许可以证明，但我还不会）。那么光强的衰减可以表示为（Beer's law）：

$$I_l = I_0 e^{(-\alpha l)}.$$

大功告成。