

量子与统计基础

第四章：含时微扰论

金潮渊

信息与电子工程学院，微纳电子研究所



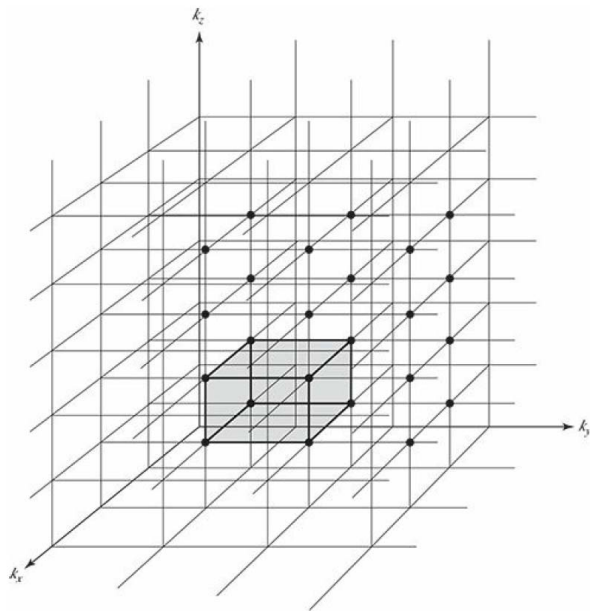
C4-1 二能级系统和跃迁几率



课程回顾

费米能级和能态密度：

- 利用自由电子气假设，得到薛定谔方程在无限深三维势阱中的一般形式的解。从而得到通解中能态在动量空间中的分布。
- 利用动量空间中能态均匀分布的特点，得到能态密度和能量的关系 $\rho(E) \propto E^{1/2}$ 和费米能级的表达式。
- 由能态密度和电子/空穴的费米-狄拉克分布，可以得到电子/空穴在能带中的分布情况。

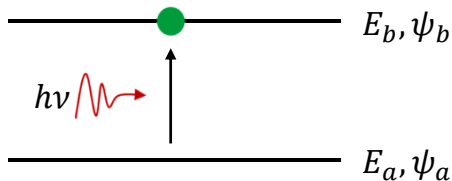


含时微扰论

- 定态微扰论可以解决复杂势阱情况下的不少实际问题。
- 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。



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

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

波函数满足正交归一性

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

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 $\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \dots \dots \textcircled{1}$

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

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 $H'(t)$

$$H(t) = H^0 + H'(t) \dots\dots\dots 2$$

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

$$\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \dots\dots\dots 1$$

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

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



含时系数(1)

$$H(t) = H^0 + H'(t) \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

$$\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

将含时波函数 $\textcircled{1}$ 和含微扰项的哈密顿量 $\textcircled{2}$ 代入薛定谔方程 $H(t)\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}$

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

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

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

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

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

$$\omega_0 \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

这里我们隐含了假设 $E_b > E_a$



各阶近似

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： $c_a^{(0)}(t) = 1, \quad c_b^{(0)}(t) = 0$

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

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：

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



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:

$$H'_{ab} = V_{ab} \cos(\omega t) \quad V_{ab} = \langle \psi_a | V | \psi_b \rangle$$

在一阶近似下

$$\begin{aligned} c_b(t) &\cong -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_0 t'} dt' = -\frac{iV_{ba}}{2\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'}] dt' \\ &= -\frac{iV_{ba}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right] \end{aligned}$$

在共振情况下

$$\omega_0 + \omega \gg \omega_0 - \omega$$

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



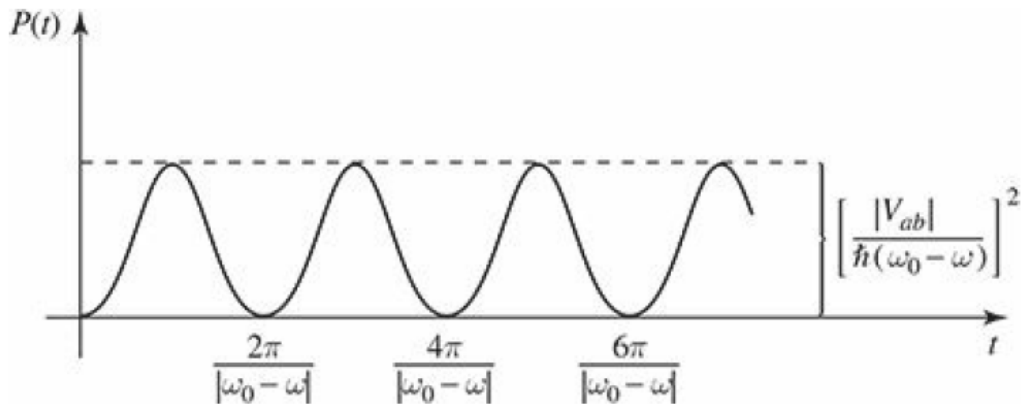
跃迁几率

所以二能级系统吸收能量的跃迁几率为

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

对于释放能量同样有：

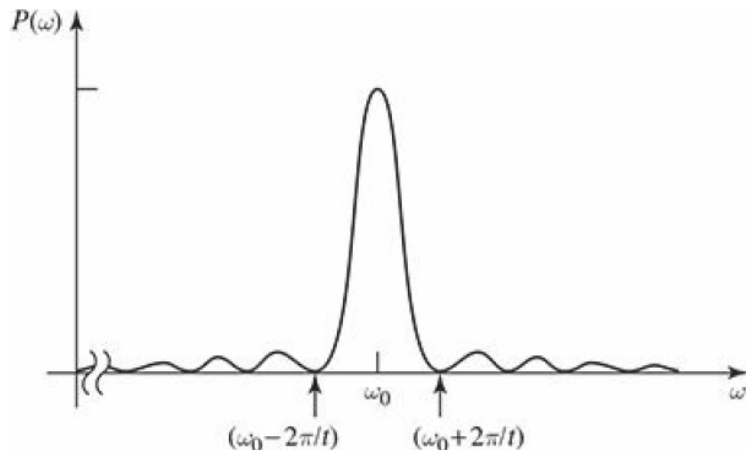
$$P_{b \rightarrow a}(t) = |c_a(t)|^2 \cong \frac{|V^{ab}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$



跃迁几率分析(1)

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

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。



含时微扰论



跃迁几率分析(2)

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

由于有:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{x^2} = \pi \alpha \delta(x)$$

当 $t \rightarrow \infty$

$$P_{a \rightarrow b}(t) \cong \frac{\pi t}{2\hbar^2} |V^{ba}|^2 \delta(\omega_0 - \omega)$$

若微扰时间足够长, 则跃迁几率和时间无关。



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。
- 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。



C4-2 光的吸收和发射

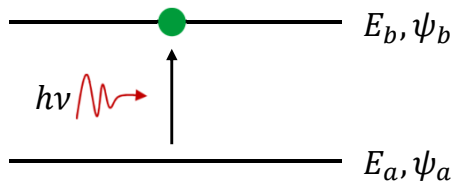


课程回顾

二能级系统和跃迁几率：

- 二能级系统的含时波函数是本征波函数乘以含时项的线性叠加 $\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{iE_b t/\hbar}$ 。
- 将含时微扰项 $H'(t)$ 和含时波函数代入薛定谔方程可以得到含时系数的时间演化关系，从而得到各阶近似。
- 在周期性微扰（如电磁场）情况下，可以得到含时系数的确切表达式，即跃迁几率。

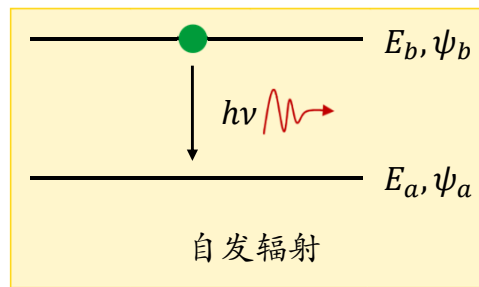
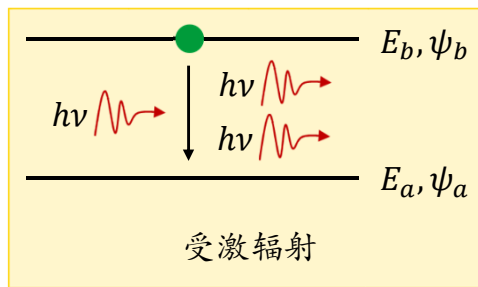
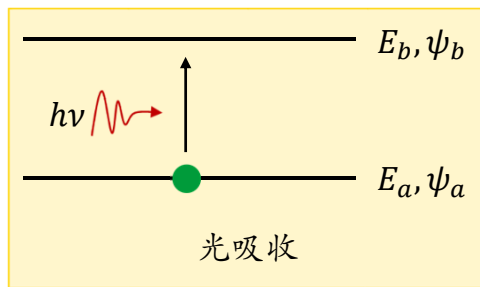
$$P_{a \rightarrow b}(t) \cong \frac{|V^{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$



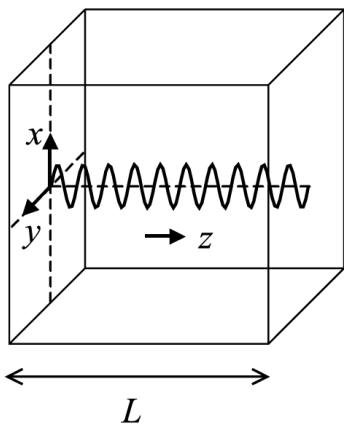
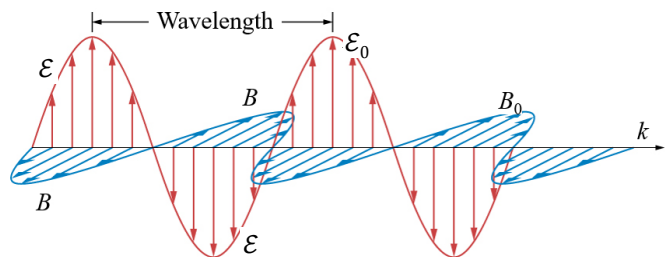
- 原子能级
- 自旋
- 势阱中的能级
- 导带/价带

吸收和发射光子的几率

- 本节研究周期性电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。



电磁波哈密顿量



电磁场能量密度: $U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$

正方体V内的能量: $E = \frac{V}{4} \left(\epsilon_0 \mathcal{E}_0^2 \sin^2(\omega t) + \frac{B_0^2}{\mu_0} \cos^2(\omega t) \right)$

定义:
$$\begin{cases} q(t) = \left(\frac{\epsilon_0 V}{2\omega^2} \right)^{1/2} \epsilon_0 \sin(\omega t) \\ p(t) = \left(\frac{V}{2\mu_0} \right)^{1/2} B_0 \cos(\omega t) \end{cases} \quad B_0 = \epsilon_0 / c_0$$

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

电磁波微扰

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

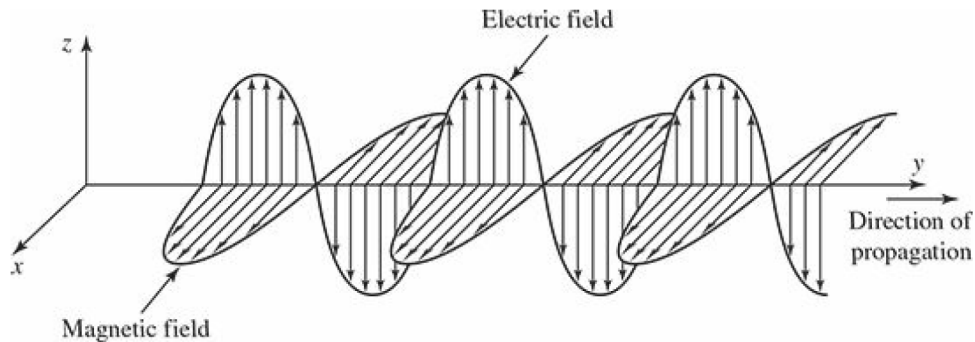
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

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

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

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

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



跃迁几率

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

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

所以光子的吸收几率为

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

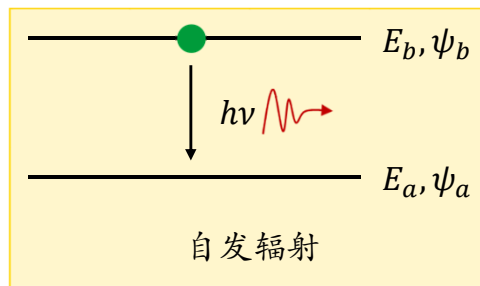
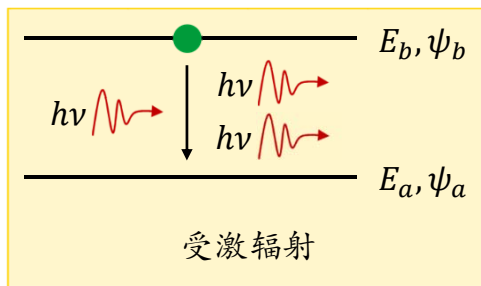
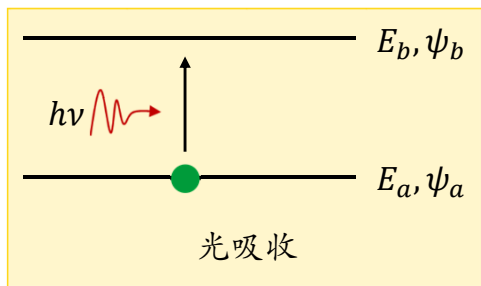
如果我们假设起始状态为 $c_a(0) = 0, c_b(0) = 1$ ，经过推导可以得到

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

所以无论电子在 高能级 还是 低能级，如果一个光子电子变换能级的几率是一样的！



光吸收和光发射的三种过程



- 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： $P_{b \rightarrow a} = P_{a \rightarrow b}$ 。
- 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。

非相干扰动

电磁场能量密度 $U = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$ ，只考虑电场能量时 $u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathcal{E}^2$ 。

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \left(\frac{|p| \varepsilon_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} = \frac{2u}{\varepsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

上式为单频率微扰下的公式，但实际情况中，我们往往面对一系列频率光子对二能级系统的扰动，这时的跃迁几率变为

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} d\omega$$

$\rho(\omega)$ 为能量密度，假设能量密度在频域均匀分布 $\rho(\omega) = \rho(\omega_0)$

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \rho(\omega_0) \int_0^\infty \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} d\omega = \frac{\pi |p|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_0) t$$

注意：跃迁几率和时间线性相关了！



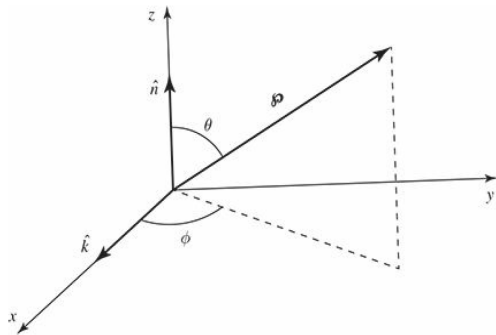
跃迁速率

既然跃迁几率和时间线性相关，我们可以定义跃迁速率

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |\boldsymbol{p}|^2 \rho(\omega_0)$$

考虑到电偶极矩在一般情况下为矢量形式，有

$$\boldsymbol{p} \equiv q \langle \psi_b | \boldsymbol{r} | \psi_a \rangle$$



跃迁速率中的电偶极矩项应该由偶极子在各个方向上的平均值决定，即 $\boldsymbol{p} \cdot \hat{\boldsymbol{n}}$ 的平均。

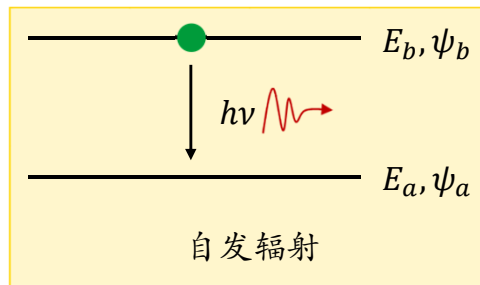
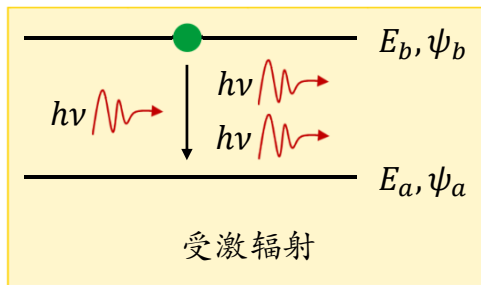
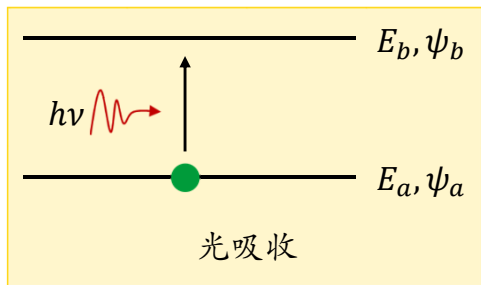
$$\boldsymbol{p} \cdot \hat{\boldsymbol{n}} = p \cos \theta$$

$$|\boldsymbol{p} \cdot \hat{\boldsymbol{n}}|^2 = \frac{1}{4\pi} \int |\boldsymbol{p}|^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{3} |\boldsymbol{p}|^2$$

所以，平均的跃迁速率为

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\boldsymbol{p}|^2 \rho(\omega_0)$$

爱因斯坦系数



爱因斯坦从旧量子论出发，利用热力学平衡条件，导出了自发辐射系数 A ，受激辐射系数 B_{ba} 和吸收系数 B_{ab} 之间的关系。

A ：由高能态 E_b 自发向低能态 E_a 的跃迁速率，并辐射能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。

B_{ba} ：在入射光作用下，由高能态 E_b 向低能态 E_a 的跃迁速率，并辐射能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。

B_{ab} ：在入射光作用下，由低能态 E_a 向高能态 E_b 的跃迁速率，并吸收能量为 $\hbar\omega_0$ 的光子。

速率方程

假设有 N_a 个原子处于低能量状态 E_a , N_b 个原子处于高能量状态 E_b , 我们可以写下系统的速率方程:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A - N_b B_{ba} \rho(\omega_0) + N_a B_{ab} \rho(\omega_0)$$

假设系统处于热平衡状态, 所以等式的左边为0

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{(N_a/N_b)B_{ab} - B_{ba}}$$

我们引入热平衡下的玻尔兹曼分布

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-E_a/k_B T}}{e^{-E_b/k_B T}} = e^{\hbar\omega_0/k_B T}$$

细致平衡 (detailed balance)

$$\rho(\omega_0) = \frac{A}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} B_{ab} - B_{ba}}$$

从黑体辐射公式出发

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}$$



爱因斯坦关系

所以爱因斯坦得到了下面这组爱因斯坦系数之间的关系

$$\begin{cases} B_{ab} = B_{ba} \\ A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} B_{ba} \end{cases}$$

由跃迁速率公式可知

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0)$$

$$\begin{cases} B_{ab} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \\ A = \frac{\omega^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3} |\mathcal{P}|^2 \end{cases}$$



激发态的平均寿命

从自发辐射系数 A 可以计算处于激发态原子的寿命。原子处于激发态的平均时间称为该激发态的平均寿命 τ 。我们假设没有外加光场的扰动，这时速率方程简化为

$$dN_b = -AN_b dt$$
$$\therefore N_b(t) = N_b(0)e^{-At}$$

所以激发态的平均寿命为

$$\tau = \frac{1}{A} \quad \longrightarrow \quad \tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots}$$

其含义是 $t = \tau$ 时，激发态上的原子减少到 $t = 0$ 时的 $1/e$ 。

光吸收、受激辐射和自发辐射的跃迁几率（跃迁速率），其表达式都与 τ 有关，所以跃迁几率与未受微扰时的波函数有关，对不同种类的原子和不同态的电子，有不同的跃迁几率。

- 基于受激辐射的器件：半导体激光器、半导体光放大器、光纤激光器、光纤掺铒放大器
- 基于自发辐射的器件：发光二极管(LED)



费米黄金规则

受激辐射的跃迁速率公式：

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0)$$

这是费米黄金规则的一个特例，常微扰下费米黄金规则的一般表达式，从初态到一系列可能的末态 k' ($E_{k'} \approx E_k$) 的跃迁速率的积分

$$R(t) \cong \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |\langle \psi_{k'} | H' | \psi_k \rangle|^2$$

这里的 $\rho(E_k)$ 是载流子的能态密度。

$\rho(\omega_0)$ 代表了外加光场的能量密度，其来源是微扰项。 $\rho(E_k)$ 代表了跃迁末态的载流子能态密度，这两者一般情况下是不相干的，但是在自发辐射场景下 $\rho(\omega_0)$ 代表了真空场的能量密度，是真空中频率在 ω_0 附近的能量密度。所以自发发射的几率不仅和载流子能态密度有关也和环境中允许的光子态密度 $\rho(\omega_0)/\hbar\omega$ 有关。



选择定则

- 对于确定的原子，并非任意两个量子态间都会发生跃迁，上一节的计算的光吸收、受激辐射与自发辐射的跃迁几率都与 $|\boldsymbol{p}|^2$ 有关。
- 而 $\boldsymbol{p} \equiv q\langle\psi_b|\mathbf{r}|\psi_a\rangle$ 又与 ψ_b, ψ_a 有关，如果 $|\boldsymbol{p}|^2 = 0$ ，则 ψ_b, ψ_a 间的跃迁几率为0，即不会发生跃迁。
- 跃迁的选择定则：两个量子态间跃迁几率不为0的条件。
- 以有心力场下的选择定则为例，对有心力场中的电子，两个状态间的跃迁选择定则是：当两个状态的角量子数 l, l' ，和磁量子数 m, m' 满足下列条件时，电子在这两个状态间的跃迁才有可能。

$$\Delta l = l' - l = \pm 1, \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

- 符合跃迁条件的跃迁称为允许跃迁，不符合跃迁条件的跃迁，不可能出现，称为禁止跃迁。



参考文献

- 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。
- 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。



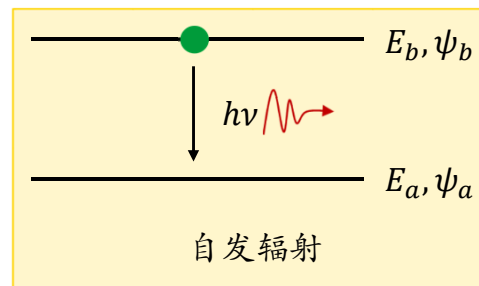
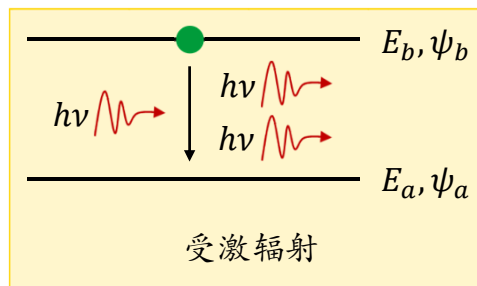
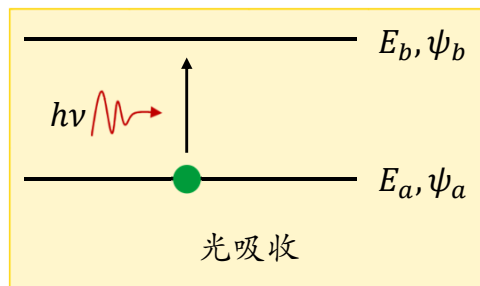
C4-3 受激辐射与激光器



课程回顾

光的吸收和发射：

- 原子吸收或发射光分成三种情况：光吸收、受激辐射和自发辐射。
- 从含时微扰论中的跃迁几率公式出发可以得到光吸收、受激辐射和自发辐射的跃迁系数，即爱因斯坦系数之间的关系 $B_{ab} = B_{ba}$ 和 $A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}B_{ba}$ 。
- 连续能级之间的跃迁速率可由费米黄金规则来表达。

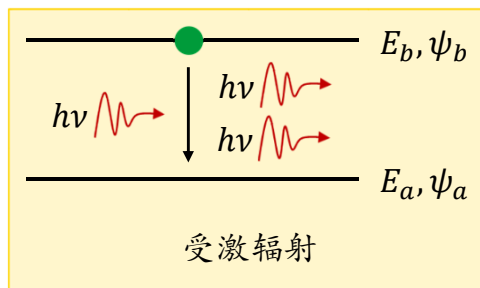


受激辐射

- 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。受激辐射和光吸收是相反的过程。受激辐射也代表了光放大的过程。
- 非相干条件扰动下，受激发射的平均跃迁速率

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\mathbf{p}|^2 \rho(\omega_0)$$

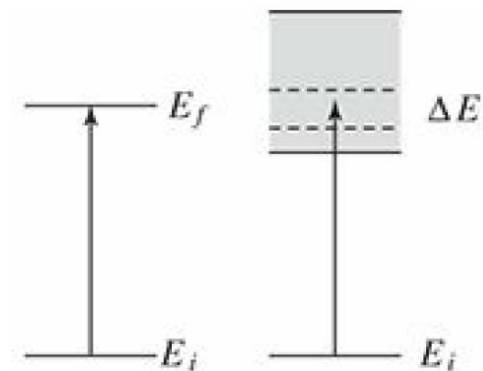
其中 $\mathbf{p} \equiv q \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle$ 是偶极子算符， $\rho(\omega_0)$ 是光子能态密度。这里其实假设了 $H' = \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0$ 。



费米黄金规则

二能级系统吸收（释放）能量的跃迁几率为

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



对于能级连续的末态

$$P = \int_{E_f - \Delta E/2}^{E_f + \Delta E/2} \frac{|V^{if}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} \rho(E) dE = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{V^{if}}{2} \right|^2 \rho(E_f) t$$

可以定义跃迁速率为

$$R \cong \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |M_{if}|^2$$

$\rho(E_f)$ 是末态的载流子能态密度。

受激辐射微波放大



- 激光的概念起源于爱因斯坦对受激辐射过程的分析。
- 查尔斯·哈德·汤斯(Charles Hard Townes, 1915-2015)在第二次世界大战期间从事雷达投弹系统的设计工作。雷达技术涉及到微波的发射和接收，汤斯渴望有一种产生高强度微波的器件。
- 通常的器件只能产生波长较长的无线电波，若打算用这种器件来产生微波，器件结构的尺寸就必需极小。他设想通过热或电的方法，把能量泵入氨分子中，使它们处于“激发”状态。然后，再设想办法使这些受激的分子处于具有和氨分子的固有频率相同的微波束中。
- 1953年12月，汤斯终于制成了一个装置，产生了所需要的微波束。这个过程称为“受激辐射微波放大”，即MASER（Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation）。
- 汤斯被称为激光之父，获得了1964年诺贝尔物理学奖。

激光的发明



- 西奥多·哈罗德·梅曼(Theodore Harold Maiman, 1927-2007)制造了世界上第一台激光器。即LASER(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)。
- 受到微波激射器理论的启发，当时就职于休斯飞行器公司的梅曼决定设计能发射可见光的激光器。但他的主管反对这项研究，于是梅曼从政府那里获得了5万美元的研究预算。他的聚光器使用人造的红宝石作为工作媒质。1960年5月16日，梅曼利用这台设备产生出了脉冲相干光。
- “梅曼设计”引起了科学界的震惊和怀疑，因为科学家们一直在注视和期待着氦氖激光器，但梅曼是第一个将激光引入实用领域的科学家。
- 部分地由于争议，梅曼并没有获得诺贝尔奖，但他的发明无疑是极具开创性的。5月16日也被定为了“国际光日”。

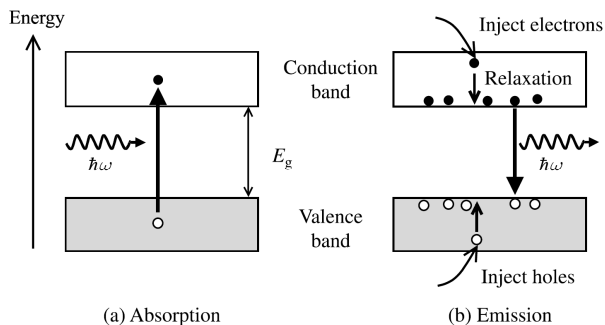
半导体激光器



- 半导体激光器的发明更富争议性。1962年，几乎同时有四个研究小组观察到了半导体材料中的激射现象。一般认为通用电气公司的罗伯特·霍尔(Robert Hall)在半导体激光器的竞争中享有优先权。
- 初期的半导体激光器是同质结型激光器。依赖于同一种材料制作的 pn 结二极管组成了只能以脉冲形式在低温条件下工作的半导体激光器。
- 最早的室温条件下工作的半导体激光器是单异质结激光器，室温阈值极高，不具有实用性。
- 1970年，若列斯·伊万诺维奇·阿尔费罗夫 (Zhores Ivanovich Alferov)利用双异质结设计实现了第一个低阈值工作的室温半导体激光器。美国的Morton Panish和Izuo Hayashi几乎在同时获得了类似的结果。一般认为阿尔费罗夫是第一个实用化半导体激光器的发明者，他因此获得了2000年的诺贝尔物理学奖。

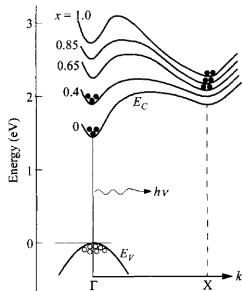
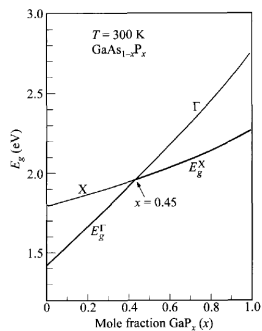


半导体中的跃迁过程



- 在半导体中，简并的原子能级会分裂成能带，因此半导体中的载流子跃迁过程就是载流子在能带之间迁移的过程。
- 在光吸收过程中，价带中的电子吸收一个光子，跃迁至导带，在价带中留下一个空穴。在自发辐射过程中，导带中的电子放出一个光子，与价带中的一个空穴复合。
- 由于注入的电子可以非常迅速地弛豫到导带的底部，所以一般情况下，发射的光子频率接近与带隙所对应的频率，即 $\nu \approx E_g/h$ 。

间接带隙和直接带隙



- 由于跃迁一般发生在导带底部，所以直接带隙材料（比如GaAs）的发光效率远远高于间接带隙材料（比如Si）的放光效率。

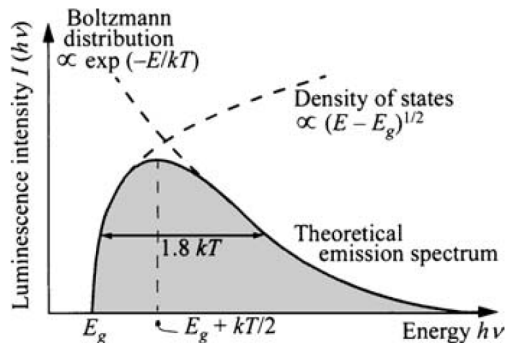
- 由于温度的作用。一般电子和空穴的能量位置会略高于导带底部和价带顶部，即满足：

$$h\nu = \left(E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \right) - \left(E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \right) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}$$

其中约化有效质量为

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

- 所以半导体材料的自发辐射能谱的半宽可由玻尔兹曼分布和能态密度分布共同决定，约为 $1.8kT$ 。



激光的产生

- 光的受激辐射有广泛应用，像激光器、光放大器、超辐射发光管等有源器件都是基于受激辐射原理工作的。
- 激光是1960年代发展起来的技术，与普通光线比，激光具有很好的空间相干性、单色性和良好的方向性，能量密度大，有着广泛应用。
- 受激辐射的特点：受激辐射产生的光子与原来光子的状态完全相同（包括相位、能量、传播方向等）。如果体系内有大量原子处于激发态，则某一原子自发辐射的光子，可以促使处于激发态的其他原子发生受激辐射并发出光子，这一过程将以连锁反应的方式在很短的时间内完成。
- 产生上述放大过程的条件是要有大量的原子处于激发态，但通常在平衡态的体系下，处于基态的原子比较多，因此要有粒子数反转的过程。
- 产生激光的三个条件：泵浦源、谐振腔、增益介质。

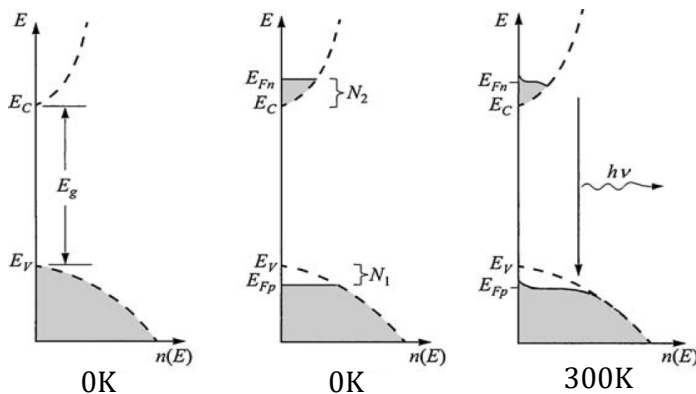


粒子数反转

- 处于热平衡的状态，体系中粒子按能级分布服从玻尔兹曼分布即：

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-E_a/k_B T}}{e^{-E_b/k_B T}} = e^{\hbar\omega_0/k_B T}$$

- 在常温下，要使高能态的粒子数大于低能态的粒子数，即实现粒子数反转，必须要从外部输入能量，如光泵浦或电泵浦，即需要泵浦源。

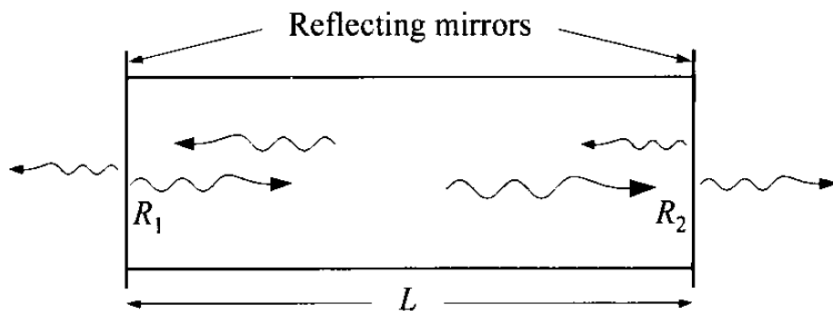


谐振腔

- 常温下，光波段的受激辐射几率远小于自发辐射几率。为此，需在激光器中用谐振腔，利用谐振腔对特定波长的光进行选择、增强和控制，以提高受激辐射几率，得到单色性、方向性和相干性高的激光束。
- 产生激光谐振的条件

$$R_1 R_2 \exp[2L(g - \alpha)] > 1$$

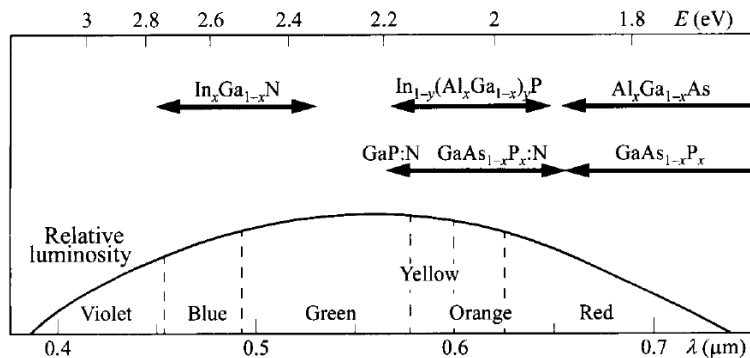
$$g > g_{th} = \alpha + \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right)$$



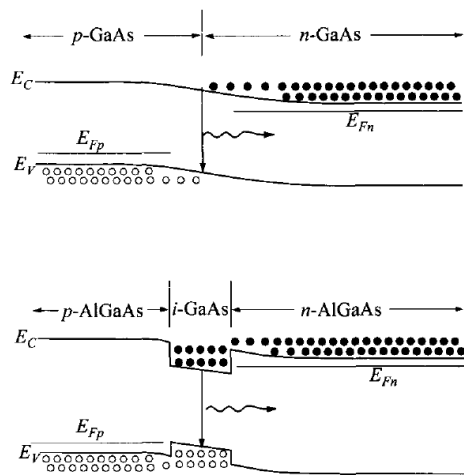
增益介质

以半导体材料为例

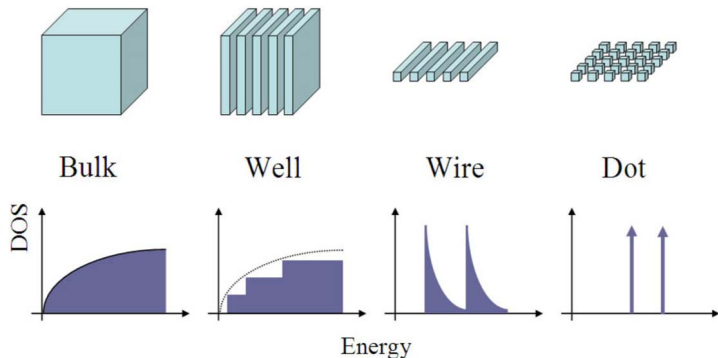
- GaAs（砷化镓）、InP（磷化铟）、GaN（氮化镓）为直接带隙材料，可以提供光增益。Si（硅）、Ge（锗）为间接带隙材料。
- 三元和四元半导体材料也非常重要。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 覆盖了从红光到红外的波长范围。优点是它与GaAs晶格匹配，且具有比GaAs低的折射率因子。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 主要工作在近红外区域，提供了光通讯激光器所需的波长。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 工作在可见光区域，是发光二极管（LED）重要材料。



双异质结

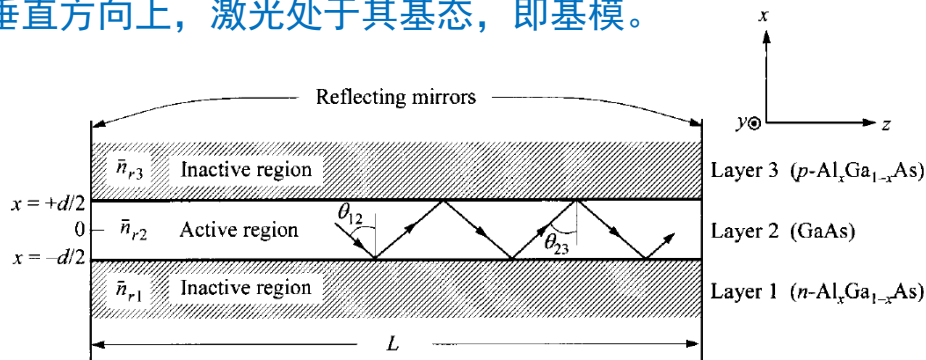


- 半导体通过掺杂可以形成p型和n型材料。pn结具有单向导通性，在结区附近有高于平衡态浓度的非平衡载流子，他们之间的复合会发出光子。在双异质结结构中，非平衡载流子被限制在不掺杂的中间发光区，因此可以更加有效地发光。
- 中间发光区被称为有源区，有源区的材料必须是直接带隙材料。有源区通过结构可以分为体材料、量子阱、量子线、量子点等等。



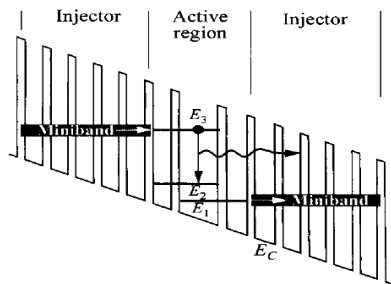
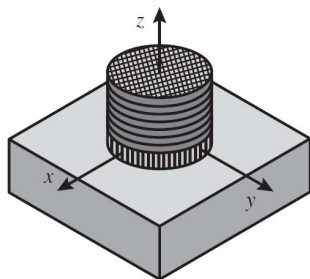
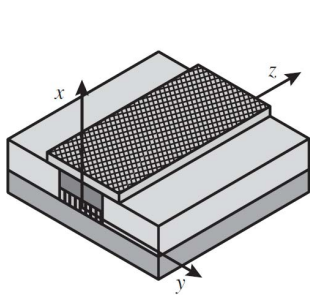
光波导

- 除了需要在垂直于光的传播方向上设置共振腔之外，在光的传播方向上，为了减少光的传播损耗，需要光波导来提供光的限制。
- 光波导一般由中间发光区（有源区）附近非均匀折射率引起。有源区的折射率必须高于周围材料的折射率。
- 一般情况下，在垂直方向上，激光处于其基态，即基模。



激光器的分类

- 从增益介质分类：固体激光器、染料激光器、气体激光器、光纤激光器、半导体激光器。
- 按工作波长：可见光激光器、紫外激光器、近红外激光器、中红外激光器、太赫兹激光器。
- 半导体激光器按结构分类：体材料激光器、量子阱激光器、量子点激光器、微腔激光器、纳米腔激光器、平面波导激光器、垂直腔面发射激光器、量子级联激光器等。



参考文献

- 受激发射和费米黄金规则的讨论主要参考：
 - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第11.2-11.4节。
- 激光器的主要内容主要参考：
 - Mark Fox, Quntum Optics – An Introduction, Oxford University Press (2006). 第4.2, 4.7小节
 - 施敏, 半导体器件物理 (第三版), 西安交通大学出版社。第十二章。
 - Coldren LA, Corzine SW, Masanovic MI, Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits (2nd Edition), John Wiley & Sons (2012). 第一章。



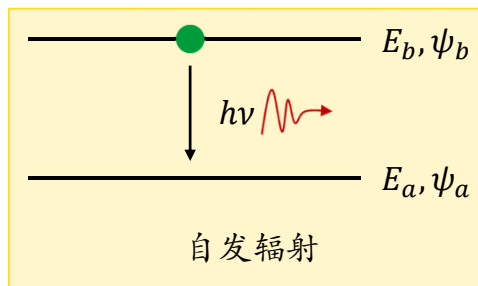
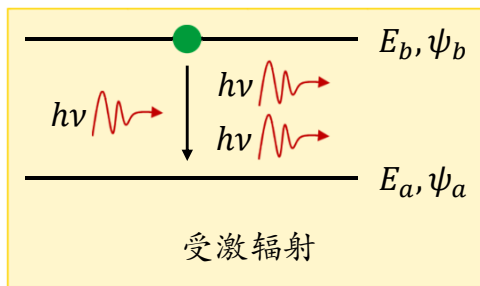
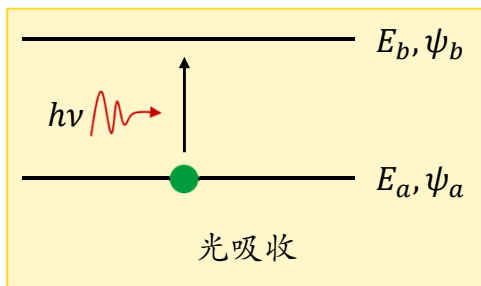
C4-4 自发辐射和光子态密度



课程回顾

受激辐射与激光器：

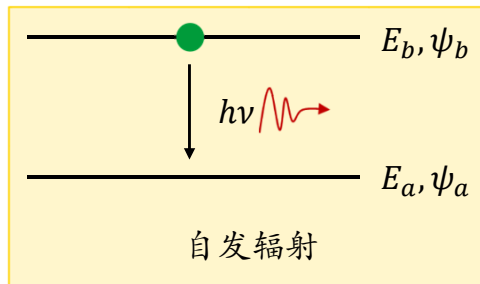
- 光的受激辐射提供了激光器工作的理论基础。
- 激光器工作的三个条件：泵浦源（粒子数反转）、谐振腔、增益介质。
- 在半导体激光器中，双异质结提供了载流子的限制，波导提供了光场的限制。



自发辐射

- 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。
- 自发辐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。
- 分析自发辐射可以利用非相干条件扰动下，受激发射的平均跃迁速率。

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0)$$



非相干扰动

电磁场能量密度 $U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$ ，只考虑电场能量时 $u = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathcal{E}^2$ 。

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \left(\frac{|p| \epsilon_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} = \frac{2u}{\epsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

上式为单频率微扰下的公式，但实际情况中，我们往往面对一系列频率光子对二能级系统的扰动，这时的跃迁几率变为

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{2}{\epsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} d\omega$$

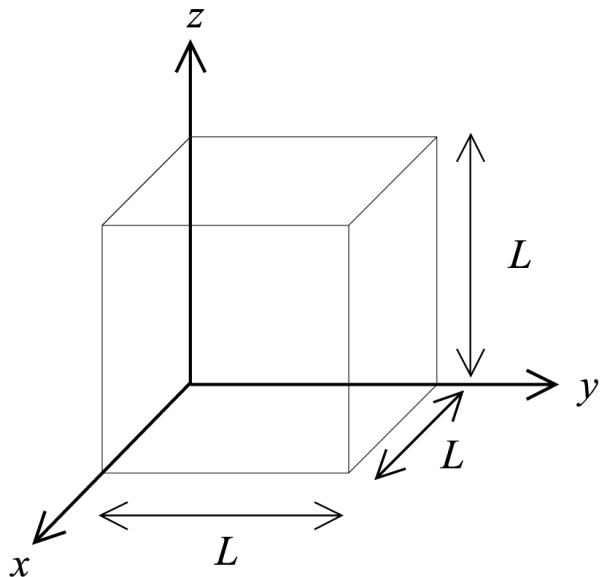
$\rho(\omega)$ 为能量密度，假设能量密度在频域均匀分布 $\rho(\omega) = \rho(\omega_0)$

$$P_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{2}{\epsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \rho(\omega_0) \int_0^\infty \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2} d\omega = \frac{\pi |p|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_0) t$$

注意：跃迁几率和时间线性相关了！



光子态密度(1)



电磁波的电场强度满足波动方程

$$\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \boldsymbol{\varepsilon} = 0$$

波动方程的通解

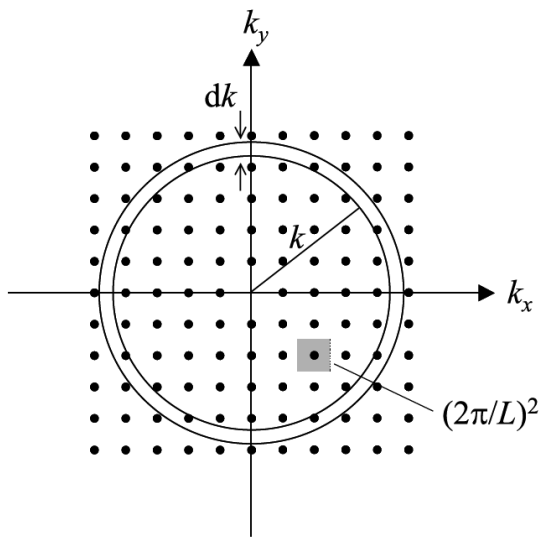
$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \sum_{k_x, k_y, k_z} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} e^{-i\omega t}$$

假设光场被限制在一个边长为 L 的立方体中（请类比自由电子气模型）

$$\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

k 空间中每个模式占据的体积为 $(\pi/L)^3$ 。

光子态密度(2)



考虑到在 k 空间中 k 到 $k+dk$ 间的能态数目为

$$g(k)Vdk = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3} = V \frac{k^2}{2\pi^2} dk$$
$$\therefore g(k) = \frac{k^2}{2\pi^2}$$

考虑到每个 k 对应于两个偏振的光子

$$g(\omega)d\omega = 2g(k)dk$$

由于光子的色散关系 $\omega = ck$

$$\therefore g(\omega) = \frac{2g(k)}{d\omega/dk} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

载流子态密度

在自由电子气中，载流子的能态密度为

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

为什么会有不同呢？原因在于载流子的色散关系为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\rho(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk} = \frac{2m}{\hbar^2 k} g(k) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} k = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

如果我们考虑到 $E = \hbar\omega$

$$\rho(\omega) = \frac{\rho(E)}{d\omega/dE} = \hbar \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega)^{1/2} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \omega^{1/2}$$



自发辐射

对于能量密度

$$\rho(\omega) = g(\omega) \cdot \hbar\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$$

考虑到

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \rho(\omega_0)$$

对于自发辐射

$$R_{b \rightarrow a}(t) \cong \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \frac{\omega_0^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega = \frac{\omega_0^3}{3\pi\varepsilon_0 \hbar c^3} |\mathcal{P}|^2$$

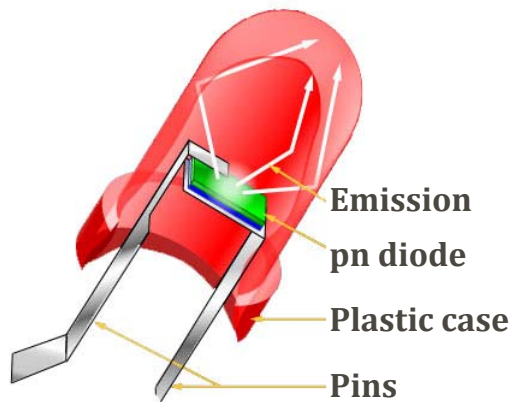
对比爱因斯坦关系

$$\begin{cases} B_{ab} = B_{ba} \\ A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{ba} \end{cases} \quad \begin{cases} B_{ab} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |\mathcal{P}|^2 \\ A = \frac{\omega^3}{3\pi\varepsilon_0 \hbar c^3} |\mathcal{P}|^2 \end{cases}$$

爱因斯坦系数 A 吸收了光子能量密度。



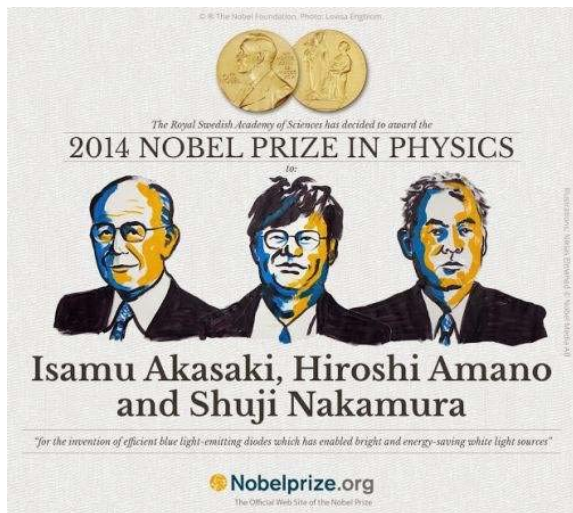
发光二极管(LED)



Light emitting diode (LED)

- 发光二极管，也称为LED，是半导体pn结在正向电流条件下发光的器件。发光二极管的原理基于半导体中的自发辐射现象。
- LED最早在1907年由Round在制作SiC衬底接触中报道。1962年基于直接带隙材料GaAs的LED被报道，为半导体激光器的发明奠定了基础。
- LED主要应用于显示和照明，以及中低数据率和中短距离的数据通信。

蓝光二极管



- 蓝光二极管，是能发出蓝光的发光二极管。基于蓝光LED的白光LED的发明，大幅提高了人类的照明效率。
- 1971年，雅克·彭哥芬（Jacques Pankove）和艾德·米勒（Ed Miller）提出掺锌（Zn）的氮化镓（GaN）有可能发出蓝光。尽管随后他们造出的第一个用氮化镓制成的LED是发绿光的。
- 1980年代初，日本名古屋大学赤崎勇带着学生天野浩重启了有关氮化镓的研究。1986年，他们成功制出了以前被认为不可能制造出的氮化镓晶体。
- 随后，日亚化学工业的员工中村修二注意到了赤崎勇师徒的研究成果。他顺着师徒的研究方向，最终在1993年制出了高亮度的蓝光LED。
- 2014年，蓝光LED的发明人中村修二与天野浩与赤崎勇获得了该年度的诺贝尔物理学奖。

参考文献

- 自发发射和能量密度的定义主要参考：
 - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第11.2-11.4节。
- 光子态密度的内容主要参考
 - Mark Fox, Quntum Optics – An Introduction, Oxford University Press (2006). 附录C。
- 发光二极管的内容主要参考
 - 施敏, 半导体器件物理 (第三版), 西安交通大学出版社。第十二章。



第四章小结

- 设体系哈密顿量为 $H(t) = H^0 + H'(t)$ ，其中 H^0 与时间无关，仅微扰 $H'(t)$ 与时间相关。假设波函数的含时表达为 $\Psi(t) = c_a(t)\psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + c_b(t)\psi_b e^{-iE_b t/\hbar}$ ，代入薛定谔方程后可以得到含时系数 $c_a(t)$ 和 $c_b(t)$ 。
- 二能级体系在周期性微扰下的跃迁几率公式：

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

- 在非相干扰动情况下，得到二能级体系的跃迁速率，以及爱因斯坦系数之间的关系以及费米黄金规则。

$$\begin{cases} B_{ab} = B_{ba} \\ A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{ba} \end{cases}$$

- 受激辐射提供了激光器的理论基础。激光器激射的三个条件：泵浦源、谐振腔、增益介质。自发辐射提供了发光二极管的理论基础。

