

电磁推迟相互作用与光的高阶受激辐射和吸收过程的时间反演对称性破坏

梅晓春*

(福州大学物理系, 福州 350025)

摘要 采用量子力学微扰论方法证明, 尽管量子力学运动方程和辐射场与带电粒子的电磁相互作用 Hamiltonian 量在时间反演下保持不变, 考虑到辐射场的推迟效应(多极矩效应)后, 光的高阶受激辐射和受激吸收过程是破坏时间反演对称性的. 产生时间反演对称性破坏的原因在于, 束缚态原子不同能级间的跃迁要满足能量守恒关系, 以及束缚态原子本身的某些特殊性质, 导致某些跃迁子过程被禁戒或无法实现, 从而使另外一些可实现的跃迁子过程的时间反演对称性被破坏. 这些可实现的跃迁子过程就是实际观察到的物理过程, 它们一般是不可逆的. 时间反演对称性破坏也与束缚态原子在时间反演前后初始态的不对称有关, 对于能级连续分布的非束缚态带电粒子与辐射场间的相互作用, 就不存在这种时间反演对称性破坏. 因此考虑辐射场的推迟效应和高阶修正后, 光的受激辐射和受激吸收系数是不一样的, 这种修正能为非平衡态激光物理学和非线性光学提供更为合理的理论基础.

关键词 量子力学 电磁推迟相互作用 多极矩效应 光的受激辐射和受激吸收 激光 非线性光学 时间反演对称性破坏 不可逆性佯谬 非平衡过程

Einstein 在 1917 年为了给 Planck 黑体辐射公式提供理论解释, 提出光的受激辐射与受激吸收理论. Einstein 从热力学平衡态 Boltzmann 分布理论出发, 得出单位时间单位辐射密度的受激辐射与受激吸收几率相等, 即 $B_{nl} = B_{mn}$ 的结论. 采用量子力学, 在辐射场与带电粒子相互作用的偶极近似下, 对一阶过程也可以直接求得相同结果^[1]. 而偶极近似意味着辐射场的电磁推迟相互作用(多极矩效应)被忽略. 由于光的受激辐射过程可以看成受激吸收过程的时间反演, 此结果意味着光的受激辐射与吸收过程对时间反演是对称的.

在 20 世纪 60 年代发展起来的非线性光学理论中, 考虑到了辐射场与带电粒子间的非线性相互作用. 但在计算非线性极化系数时仍仅采用偶极近似, 没有考虑辐射场推迟效应的影响.

收稿日期: 2006-06-04; 接受日期: 2007-03-29
* E-mail: mxcool@163.com

其结果是高阶非线性极化系数在时间反演下仍保持不变^[2]. 因此目前一般认为, 光的受激辐射与吸收过程以及非线性光学过程在时间反演下是不变的. 实际上目前普遍认为所有的受电磁相互作用支配的微观过程都具有时间反演对称性, 因为量子的运动方程和电磁相互作用 Hamiltonian 量是时间反演对称的.

然而我们应当看到, 建立在辐射场与带电粒子电磁相互作用基础上的, 激光的产生过程和大多数非线性光学过程都是高度非平衡的过程, 而非平衡过程是破坏时间反演对称性的. 本文将证明考虑到辐射场的推迟效应后, 尽管量子力学运动方程和电磁相互作用 Hamiltonian 量在时间反演下仍然保持不变, 光的高阶受激辐射和受激吸收几率是不一样的, 即 $B_{ml} \neq B_{lm}$. 导致时间反演对称性破坏的原因在于, 束缚态原子不同能级间的跃迁要满足能量守恒关系, 以及束缚态原子本身的某些特殊性质, 使某些子跃迁过程被禁戒, 从而使另外一些可实现的跃迁子过程的时间反演对称性被破坏, 虽然将所有可实现和不可实现过程都考虑在内的总的过程对时间反演是不变的, 而这些可实现的跃迁子过程就是我们实际观察到的物理过程, 它们一般是破坏时间反演对称性的. 同时时间反演对称性破坏还与束缚态原子在时间反演前后初始态的不对称有关, 对于能级连续分布的非束缚态带电粒子与辐射场间的相互作用, 就不存在这种时间反演对称性破坏. 因此考虑到这种结果后, 我们就能建立更为合理的光的受激辐射和受激吸收理论, 合理地解释激光和大多数非线性光学过程中存在不可逆现象, 为非平衡态激光物理学和非线性光学提供更为合理的理论基础.

1 一阶过程的跃迁几率

为简单起见, 考虑只有一个外层电子的原子系统. 令电子的质量为 μ , 电荷为 q , 无外界相互作用时电子的 Hamiltonian 算符和波函数为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U}(r), \quad |\psi_0\rangle = \sum_n e^{-\frac{1}{\hbar} E_n t} |n\rangle. \quad (1)$$

引入外界辐射场后, 外界电磁场与电子间的相互作用 Hamiltonian 算符为

$$\hat{H}' = -\frac{q}{c\mu} \hat{A} \cdot \hat{p} + \frac{q^2}{2c^2\mu} \hat{A}^2 + q\varphi, \quad (2)$$

式中 \hat{A} 和 φ 是辐射场的电磁势. 电流密度和电荷密度为零时, 可选取适当的规范条件 $\nabla \cdot \hat{A} = 0$ 和 $\varphi = 0$. 设 $\hat{H}' = \hat{H}'_1 + \hat{H}'_2$, 其中

$$\hat{H}'_1 = -\frac{q}{c\mu} \hat{A} \cdot \hat{p}, \quad \hat{H}'_2 = \frac{q^2}{2c^2\mu} \hat{A}^2, \quad (3)$$

式中 \hat{H}'_1 具有 v/c 的量级, \hat{H}'_2 具有 v^2/c^2 的量级. 在目前光的受激辐射与吸收的理论中, 一般只讨论 \hat{H}'_1 的作用, 略去 \hat{H}'_2 的作用. 但由于 \hat{H}'_2 与光学二阶非线性效应有相同的量级, 在本文的讨论中予以保留. 设平面电磁波沿 \mathbf{k} 方向传播, 电场强度 $\mathbf{E} = E_0 \sin(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$, \mathbf{R} 为波源到观察点的距离矢量, 一般可以将(3)式写为

$$\hat{H}'_1 = -\frac{qE_0}{2\omega\mu} [e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})}] \hat{p}, \quad (4)$$

$$\hat{H}'_2 = \frac{q^2 E_0^2}{2c^2 k^2 \mu} [e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})}]^2 = \frac{q^2 E_0^2}{2\omega^2 \mu} [e^{i2(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} + e^{-i2(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} + 2]. \quad (5)$$

可以将 \hat{H}'_1 写成对称形式, 令 $\hat{H}'_1 = \hat{F}_1 e^{i\omega t} + \hat{F}_1^+ e^{-i\omega t}$, 其中

$$\hat{F}_1 = -\frac{qE_0}{2\omega\mu} \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{p}, \quad \hat{F}_1^+ = -\frac{qE_0}{2\omega\mu} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{p}. \quad (6)$$

由于波矢方向总是与电场振动方向垂直, 容易证明存在对易关系 $[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}, E_0 \cdot \hat{p}] = i\hbar \mathbf{k} \cdot E_0 = 0$. 因此可以证明 $E_0 \cdot \hat{p}$ 和 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ 也是对易的, 也可以将(6)式写成如下形式

$$\hat{F}_1 = -\frac{qE_0}{2\omega\mu} \cdot \hat{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad \hat{F}_1^+ = -\frac{qE_0}{2\omega\mu} \cdot \hat{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (7)$$

引入外加辐射场后系统不能精确求解, 但可将 \hat{H}' 视为微扰, 将引入辐射场后带电粒子的波函数按微扰系统的正交完备本征基 $|n\rangle$ 展开, 量子力学运动方程和波函数为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}') |\psi\rangle, \quad |\psi\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle. \quad (8)$$

按微扰论将 $a_n(t)$ 展开成级数, 写为 $a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + a_m^{(1)}(t) + a_m^{(2)}(t) + \dots$. 令 $E_m - E_n = \hbar\omega_{mn}$, 代入上式, 可得

$$i\hbar \frac{d}{dt} [a_m^{(0)}(t) + a_m^{(1)}(t) + a_m^{(2)}(t) + \dots] = \sum_n (\hat{H}'_{1mn} + \hat{H}'_{2mn}) [a_n^{(0)}(t) + a_n^{(1)}(t) + a_n^{(2)}(t) + \dots] e^{i\omega_{mn} t}. \quad (9)$$

令方程(9)两边阶数相同的项相等, 就有

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(0)}(t) = 0, \quad i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(1)}(t) = \sum_n \hat{H}'_{1mn} a_n^{(0)}(t) e^{i\omega_{mn} t}, \quad (10)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(2)}(t) = \sum_n \hat{H}'_{2mn} a_n^{(0)}(t) e^{i\omega_{mn} t} + \sum_n \hat{H}'_{1mn} a_n^{(1)}(t) e^{i\omega_{mn} t}, \quad (11)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m^{(3)}(t) = \sum_n \hat{H}'_{2mn} a_n^{(1)}(t) e^{i\omega_{mn} t} + \sum_n \hat{H}'_{1mn} a_n^{(2)}(t) e^{i\omega_{mn} t}, \quad (12)$$

如此等等议程. 令系统在 $t=0$ 时刻处于能量为 E_l 的初态 $|l\rangle$, 在 t 时刻跃迁到能量为 E_m 的末态 $|m\rangle$. 对于一阶过程, 考虑(10)式的第一式, 可令 $a_n^{(0)}(t) = \delta_{nl}$. 代入(10)式第二式, 积分后得

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{1ml} e^{i\omega_{ml} t'} dt' = -\frac{\hat{F}_{1ml} [e^{i(\omega + \omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega + \omega_{ml})} + \frac{\hat{F}_{1ml}^+ [e^{-i(\omega - \omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega - \omega_{ml})}, \quad (13)$$

式中 $\hat{F}_{1ml} = \langle m | \hat{F}_1 | l \rangle$, $\hat{F}_{1ml}^+ = \langle m | \hat{F}_1^+ | l \rangle$. 上式表示电子从初态 $|l\rangle$ 态跃迁到末态 $|m\rangle$ 的几率振幅. 目前理论一般采用旋波近似, 认为在 $\omega = -\omega_{ml}$ 时仅需考虑第一项, 在 $\omega = \omega_{ml}$ 时仅需考虑第二项. 但此时我们并没有约定 $|l\rangle$ 和 $|m\rangle$ 哪个是高能态哪个是低能态, 电子即可以吸收一个光子从低能初态 $|l\rangle$ 跃迁到高能末态 $|m\rangle$, 也可以放出一个光子从高能初态 $|l\rangle$ 跃迁到低能末态 $|m\rangle$. 由于光子的能量总是正的, 考虑到能量守恒, 可以认为 $\omega = \omega_{ml}$ 对应于 $E_m > E_l$ 的过程, 表示电子吸收一个能量为 $\hbar\omega_{ml} = E_m - E_l > 0$ 的光子, 从低能初态 $|l\rangle$ 跃迁到高能末态 $|m\rangle$. 这实际上是受激吸收过程, 单位时间的跃迁为几率为

$$W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{1ml}^+|^2 \delta(\omega - \omega_{ml}). \quad (14)$$

因此 $\omega = -\omega_{ml}$ 就对应于 $E_m < E_l$ 的过程, 电子放出一个能量为 $-\hbar\omega_{ml} = \hbar\omega_{lm} = E_l - E_m > 0$ 的光子, 从高能初态 $|l\rangle$ 跃迁到低能的末态 $|m\rangle$. 这实际上是受激辐射过程, 单位时间的跃迁几率为

$$W_{\omega=-\omega_{ml}}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{1ml}^-|^2 \delta(\omega + \omega_{ml}). \quad (15)$$

因此 $W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)}$ 和 $W_{\omega=-\omega_{ml}}^{(1)}$ 代表了不同的物理过程. 对于本文时间反演问题的讨论, 这种物理意义的明确区分是很重要的. 为了直观的理解和讨论的方便(如图 1), 我们可以设想一个理想的三能级系统, 中间能级为 E_l , 上能级为 $E_m(\text{up})$, 下能级为 $E_m(\text{down})$, 两个能级差一样. 设电子在初始时处于中间能级 E_l , 在辐射场的作用下即可向上能级跃迁, 也可向下能级跃迁. $W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)}$ 代表向上能级跃迁的几率, $W_{\omega=-\omega_{ml}}^{(1)}$ 代表向下能级跃迁的几率. 图 1 中还标出相应的受激辐射和受激吸收系数.

由于一般可见光的波长 $\lambda \approx 10^{-7}$ m, 在原子范围内 $R \approx 10^{-10}$ m, 就有 $k \cdot R \approx 10^{-3} \ll 1$. 因此目前在理论计算中一般采用偶极近似, 令 $k \cdot R \approx 0$, $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \approx 1$. 但应看到在非线形光学中, 二阶非线性极化效应与线性极化效应强度的比值也在 10^{-3} 的数量级, 因子 $k \cdot R$ 是不可忽略的. 对于由外界引入的辐射场, 如在激光和非线形光学问题中, $R \approx 0.1 \sim 1$ m, $k \cdot R = 10^6 \sim 10^7$, 具有宏观的量级, 因此在一般的情况下不能简单地取 $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 1$. 因子 $\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ 实际上代表电磁波的推迟相互作用(或多极矩效应), 在以下的讨论中将会看到, 只有考虑到这个推迟因子后, 才有可能导致时间反演对称性破坏.

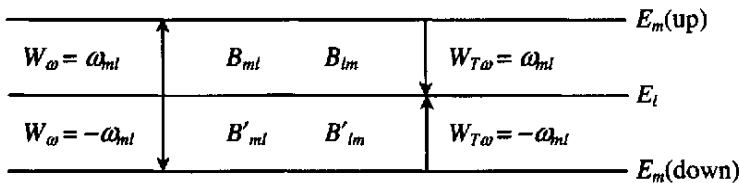


图 1 电子在三能级间的跃迁

因此考虑到辐射场的推迟效应后, 设辐射源到原子质量中心的距离为 R_0 , 原子质量中心到电子的距离为 r , 有 $R = R_0 + r$. 对于外加电磁场与介质内原子的相互作用, 我们有 $k \cdot r \ll 1$, $k \cdot R_0 = 10^6 \sim 10^7 \gg 1$. 若辐射场来自原子内部电子发出的光子, 一般可以取 $R_0 = 0$, 同样也有 $k \cdot r \ll 1$. 故在以下的讨论中, 近似地取:

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \approx e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} [1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 / 2]. \quad (16)$$

令 $k = \omega\tau/c$, τ 为 k 的单位方向矢量. 考虑到 $\omega_{lm} = -\omega_{ml}$, $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, 利用公式

$$\langle m | \hat{p} | l \rangle = \mu \langle m | \frac{d\hat{r}}{dt} | l \rangle = \frac{\mu}{i\hbar} \langle m | [\hat{r}, \hat{H}_0] | l \rangle = i\mu\omega_{ml} \langle m | \hat{r} | l \rangle, \quad (17)$$

按(6)式的定义, 可得

$$\hat{F}_{1ml} = \left[-\frac{iq\omega_{ml}}{2\omega} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|\mathbf{r}|l\rangle + \frac{q\hbar}{2c\mu} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla|l\rangle - \frac{iq\hbar\omega}{4c^2\mu} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla|l\rangle \right] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}, \quad (18)$$

$$\hat{F}_{1ml}^+ = \left[-\frac{iq\omega_{ml}}{2\omega} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|\mathbf{r}|l\rangle - \frac{q\hbar}{2c\mu} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla|l\rangle - \frac{iq\hbar\omega}{4c^2\mu} \mathbf{E}_0 \cdot \langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla|l\rangle \right] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}. \quad (19)$$

(18)和(19)式中第一项是偶极相互作用的结果, 第二项是四极矩修正结果, 修正值的数量级与 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx 10^{-3}$ 成比例, 第三项是八极矩修正结果, 修正值的数量级与 10^{-6} 成比例. 定态波函数 $|m\rangle$ 和 $|l\rangle$ 有固定的宇称, 算符 \mathbf{r} 和 $(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla$ 的宇称为奇, $\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla$ 的宇称为偶. 故从对称性考虑, 若矩阵元 $\langle m|\mathbf{r}|l\rangle \neq 0$, 就有 $\langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla|l\rangle = 0$ 和 $\langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla|l\rangle \neq 0$. 反之若矩阵元 $\langle m|\mathbf{r}|l\rangle = 0$, 就有 $\langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla|l\rangle \neq 0$ 和 $\langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla|l\rangle = 0$. 设 $\langle m|\mathbf{r}|l\rangle \neq 0$, 则 $\langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla|l\rangle = 0$, $\langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r})^2 \nabla|l\rangle \neq 0$, 可得 $\hat{F}_{1ml} \neq \hat{F}_{1ml}^+$, 但 $|\hat{F}_{1ml}|^2 = |\hat{F}_{1ml}^+|^2$. 因此考虑到推迟效应后就有 $W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)} = W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)}$, 结果说明即使考虑到辐射场推迟相互作用的八极矩修正后, 对于一阶过程, 电子受激辐射与受激吸收的跃迁几率仍是一样的.

2 一阶过程的时间反演

以下讨论考虑到辐射场的推迟效应后, 光的受激辐射和吸收一阶过程跃迁几率的时间反演. 按量子电动力学标准理论, 在时间反演 $t \rightarrow -t$ 下电磁势的变换为 $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \rightarrow -\mathbf{A}(\mathbf{x}, -t)$. 且当 $t \rightarrow -t$ 时, 粒子速度算符 $\hat{p} \rightarrow -\hat{p}$. 同时电磁波也改变的传播方向, 即 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ (否则推迟波将变为超前波, 违背因果律). 令 \hat{H}'_1 和 \hat{H}'_2 的时间反演为 \hat{H}'_{1T} 和 \hat{H}'_{2T} , 从(3)~(5)式可得 $\hat{H}'_{1T}(\mathbf{x}, t) = \hat{H}'_1(\mathbf{x}, t)$, $\hat{H}'_{2T}(\mathbf{x}, t) = \hat{H}'_2(\mathbf{x}, t)$. 故有 $\hat{H}'_T = \hat{H}'$, 表明时间反演前后相互作用 Hamiltonian 量保持不变. 在时间反演下令 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi_T\rangle$, 波函数和运动方程(8)的时间反演为

$$|\psi_T\rangle = \sum_n a_n(-t) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_T\rangle = (\hat{H}_{0T} + \hat{H}'_T) |\psi_T\rangle. \quad (20)$$

将 $a_m(-t)$ 展开成级数, 写为 $a_m(-t) = a_m^{(0)}(-t) + a_m^{(1)}(-t) + a_m^{(2)}(-t) + \dots$, 代入(20)式, 可得

$$\begin{aligned} & -i\hbar \frac{d}{dt} [a_m^{(0)}(-t) + a_m^{(1)}(-t) + a_m^{(2)}(-t) + \dots] \\ & = \sum_n (\hat{H}'_{1Tmn} + \hat{H}'_{2Tmn}) [a_n^{(0)}(-t) + a_n^{(1)}(-t) + a_n^{(2)}(-t) + \dots] e^{-i\omega_{mn} t}, \end{aligned} \quad (21)$$

在上式中令指标 $m \rightarrow l$, 求和指标 $n \rightarrow k$, 再令方程两边阶数相同的项相等, 得

$$-i\hbar \frac{d}{dt} a_l^{(0)}(-t) = 0, \quad -i\hbar \frac{d}{dt} a_l^{(1)}(-t) = \sum_k \hat{H}'_{1Tlk} a_k^{(0)}(-t) e^{-i\omega_{lk} t}, \quad (22)$$

$$-i\hbar \frac{d}{dt} a_l^{(2)}(-t) = \sum_k \hat{H}'_{2Tlk} a_k^{(0)}(-t) e^{-i\omega_{lk} t} + \sum_k \hat{H}'_{1Tlk} a_k^{(1)}(-t) e^{-i\omega_{lk} t}, \quad (23)$$

$$-i\hbar \frac{d}{dt} a_l^{(3)}(-t) = \sum_k \hat{H}'_{2Tlk} a_k^{(1)}(-t) e^{-i\omega_{lk} t} + \sum_k \hat{H}'_{1Tlk} a_k^{(2)}(-t) e^{-i\omega_{lk} t}. \quad (24)$$

在时间反演下系统的初始态变成 $|m\rangle$, 即 $a_k^{(0)}(-t) = \delta_{km}$. 代入(21)式并考虑到 $\hat{H}'_{1T} = \hat{H}'_1$, 得

$$a_i^{(1)}(-t) = -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{lTlm} e^{-i\omega_{ml}t} dt = -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{lTlm} e^{-i\omega_{ml}t} dt. \quad (25)$$

由于 \hat{H}' 是厄密算符, 有 $\hat{H}'_{lTlm} = \langle l | \hat{H}'_l | m \rangle = \langle m | \hat{H}'_l | l \rangle^* = \hat{H}'_{lTml}$. 令 $\hat{H}'_{lTml} = \hat{F}'_{lml} e^{i\alpha} + \hat{F}'_{lml}{}^* e^{-i\alpha}$, 其中

$$\hat{F}'_{lml} = (\hat{F}'_{lml})^* = \left[\frac{iq\omega_{ml}}{2\omega} E_0 \cdot \langle m | r | l \rangle^* - \frac{q\hbar}{2c\mu} E_0 \cdot \langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot r \nabla | l \rangle^* + \frac{iq\hbar\omega}{4c^2\mu} E_0 \cdot \langle m | (\boldsymbol{\tau} \cdot r)^2 \nabla | l \rangle^* \right] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}, \quad (26)$$

$$\hat{F}'_{lml}{}^* = (\hat{F}'_{lml})^* = \left[\frac{iq\omega_{ml}}{2\omega} E_0 \cdot \langle m | r | l \rangle + \frac{q\hbar}{2c\mu} E_0 \cdot \langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot r \nabla | l \rangle + \frac{iq\hbar\omega}{4c^2\mu} E_0 \cdot \langle m | (\boldsymbol{\tau} \cdot r)^2 \nabla | l \rangle \right] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}. \quad (27)$$

考虑到在时间反演下末态变为 $|l\rangle$, 令 $a_{mT}(t)$ 代表 $a_m(t)$ 的时间反演态, 就有 $a_{mT}^{(1)}(t) = a_i^{(1)}(-t)$. 故从(25)式可以得到

$$\begin{aligned} a_{mT}^{(1)}(t) &= -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{lTml} e^{i\omega_{ml}t} dt = \frac{\hat{F}'_{lml} [e^{i(\omega+\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega+\omega_{ml})} - \frac{\hat{F}'_{lml}{}^* [e^{-i(\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega-\omega_{ml})} \\ &= \frac{\hat{F}'_{lml} [e^{i(\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega-\omega_{ml})} - \frac{\hat{F}'_{lml}{}^* [e^{-i(\omega+\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega+\omega_{ml})}, \end{aligned} \quad (28)$$

上式第二项对应于 $\omega = -\omega_{ml} = \omega_{ml}$ 的过程, 表示电子放出一个能量为 $-\hbar\omega_{ml} = E_m - E_l > 0$ 的光子, 从高能初态 $|m\rangle$ 跃迁到低能末态 $|l\rangle$ 的受激辐射过程. 此过程是由(14)式表示的受激吸收过程的时间反演, 考虑到(27)式, 单位时间的跃迁几率的时间反演为

$$W_{T\omega=-\omega_{ml}}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{lml}{}^*|^2 \delta(\omega + \omega_{ml}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{lml}|^2 \delta(\omega - \omega_{ml}). \quad (29)$$

考虑到 $|\hat{F}'_{lml}|^2 = |\hat{F}'_{lml}{}^*|^2$, (29)与(14)式比较可见, 考虑辐射场的推迟效应后仍有 $W_{T\omega=-\omega_{ml}}^{(1)} = W_{\omega=-\omega_{ml}}^{(1)}$.

由于我们将受激吸收过程的时间反演定义为受激辐射过程, 此结果表明对于一阶过程, 考虑到辐射场的推迟效应, 受激吸收几率在时间反演后等于受激辐射几率, 即过程对时间反演保持不变.

相应地(28)式第一项对应于 $\omega = \omega_{ml} = -\omega_{ml}$ 的过程, 表示电子吸收一个能量为 $\hbar\omega_{ml} = E_l - E_m > 0$ 的光子, 从低能初态 $|m\rangle$ 跃迁到高能末态 $|l\rangle$ 的受激吸收过程. 此过程是由(15)式表示的受激辐射过程时间反演, 按(26)式, 单位时间的跃迁几率为

$$W_{T\omega=\omega_{ml}}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{lml}|^2 \delta(\omega - \omega_{ml}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{lml}{}^*|^2 \delta(\omega + \omega_{ml}). \quad (30)$$

考虑到辐射场的推迟效应后也有 $W_{T\omega=\omega_{ml}}^{(1)} = W_{\omega=\omega_{ml}}^{(1)}$, 表明一阶过程受激辐射跃迁几率在时间反演下也等于受激吸收几率, 过程对时间反演对称性保持不变.

从图 1 中可以更清楚地看出各跃迁过程的关系. 可见有两个受激吸收系数 B_{ml} , B'_{lm} 和两个受激辐射系数 B_{lm} , B'_{ml} . B_{ml} 和 B_{lm} 的始末态相反, 是互为时间反演态. B'_{ml} 和 B'_{lm} 的始末态也相反, 是互为时间反演态. 因此如果定义 B_{ml} 为受激吸收系数, 就应定义 B_{lm} 为受激辐射系数, 因为它们的始末态正好相反. 同样若定义 B'_{lm} 为受激吸收系数, 则应定义 B'_{ml} 为受激辐射系数. 但若定义 B_{ml} (或 B'_{lm}) 为受激吸收系数, 就不应定义 B'_{ml} (或 B_{lm}) 为受激辐射系数, 因为两者有相同始末态, 不代表相对应的受激辐射和受激吸收过程. 对于一阶过程有 $B_{ml} = B_{lm} = B'_{lm} = B'_{ml}$, 但如下文所见, 在高阶过程中这个结果不存在.

3 二阶过程的跃迁几率

我们将二阶微扰算符写为 $\hat{H}'_2 = \hat{F}_2 e^{2i\alpha} + \hat{F}_2^+ e^{-2i\alpha} + \hat{F}_0$, 其中

$$\hat{F}_2 = \frac{q^2 E_0^2}{2\omega^2 \mu} e^{-i2k \cdot R}, \quad \hat{F}_2^+ = \frac{q^2 E_0^2}{2\omega^2 \mu} e^{i2k \cdot R}, \quad \hat{F}_0 = \frac{q^2 E_0^2}{\omega^2 \mu}. \quad (31)$$

考虑到 $m \neq l$ 时 $\langle m|l \rangle = 0$, 设 $\langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r}|l \rangle \neq 0$, 则 $\langle m|(\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r})^2|l \rangle = 0$, 按(16)式就有

$$\hat{F}_{2ml} = -\frac{iq^2 E_0^2}{c\omega\mu} e^{-i2k \cdot R_0} \langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r}|l \rangle, \quad \hat{F}_{2ml}^+ = \frac{iq^2 E_0^2}{c\omega\mu} e^{i2k \cdot R_0} \langle m|\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r}|l \rangle, \quad \hat{F}_{0ml} = 0. \quad (32)$$

同样设初始态为 $a_n^{(0)} = \delta_{nl}$, 将(13)式代入(11)式进行积分, 可得二阶过程跃迁几率振幅为

$$\begin{aligned} a_m^{(2)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{2ml} e^{i\omega_m t'} dt + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t \hat{H}'_{1mn} a_n^{(1)}(t') e^{i\omega_m t'} dt \\ &= -\frac{\hat{F}_{2ml} [e^{i(2\omega + \omega_m)t} - 1]}{\hbar(2\omega + \omega_m)} + \frac{\hat{F}_{2ml}^+ [e^{-i(2\omega - \omega_m)t} - 1]}{\hbar(2\omega - \omega_m)} \\ &\quad + \sum_n \frac{\hat{F}_{1mn} \hat{F}_{1nl}}{\hbar^2 (\omega + \omega_{nl})} \left\{ \frac{e^{i(2\omega + \omega_{nl} + \omega_{mn})t} - 1}{2\omega + \omega_{nl} + \omega_{mn}} - \frac{e^{i(\omega + \omega_{mn})t} - 1}{\omega + \omega_{mn}} \right\} \\ &\quad - \sum_n \frac{\hat{F}_{1mn} \hat{F}_{1nl}^+}{\hbar^2 (\omega - \omega_{nl})} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{nl} + \omega_{mn})t} - 1}{\omega_{nl} + \omega_{mn}} - \frac{e^{i(\omega + \omega_{mn})t} - 1}{\omega + \omega_{mn}} \right\} \\ &\quad + \sum_n \frac{\hat{F}_{1mn} \hat{F}_{1nl}}{\hbar^2 (\omega + \omega_{nl})} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{nl} + \omega_{mn})t} - 1}{\omega_{nl} + \omega_{mn}} + \frac{e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} - 1}{\omega - \omega_{mn}} \right\} \\ &\quad + \sum_n \frac{\hat{F}_{1mn} \hat{F}_{1nl}^+}{\hbar^2 (\omega - \omega_{nl})} \left\{ \frac{e^{-i(2\omega - \omega_{nl} - \omega_{mn})t} - 1}{2\omega - \omega_{nl} - \omega_{mn}} - \frac{e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} - 1}{\omega - \omega_{mn}} \right\}. \quad (33) \end{aligned}$$

上式包含了 $\omega = \pm\omega_{ml}$ 的单光子辐射、吸收过程和 $2\omega = \pm\omega_{ml}$ 的双光子辐射、吸收过程. 本文仅讨论 $\omega = \omega_{ml}$ 的单光子吸收过程, 采用旋波近似后, 只需保留含有因子 $[e^{-i(\omega - \omega_{ml})t} - 1]/(\omega - \omega_{ml})$ 的项, 其他项都可以忽略不计. 故可在上式右边第 5 和 6 项中令 $n = l$, 得

$$a_m^{(2)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}_{1ml}^+ (\hat{F}_{1ll} - \hat{F}_{1ll}^+) [e^{-i(\omega - \omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega (\omega - \omega_{ml})} = \frac{\hat{F}_{1ml}^+ (\hat{F}_{1ll} - \hat{F}_{1ll}^+) [e^{-i(\omega - \omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega_{ml} (\omega - \omega_{ml})}. \quad (34)$$

因此考虑到二阶过程后, 总的有效跃迁几率振幅为

$$a_m(t)_{\omega=\omega_{ml}} = a_m^{(1)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} + a_m^{(2)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}_{1ml}^+ [e^{-i(\omega - \omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega - \omega_{ml})} \left(1 + \frac{\hat{F}_{1ll} - \hat{F}_{1ll}^+}{\hbar\omega_{ml}} \right). \quad (35)$$

由于 $\omega_l = 0$, $\langle l|\boldsymbol{r}|l \rangle = 0$, 当 $m = l$ 时(18)和(19)式中第一项为零, 但第二项一般不为零. 从对称性考虑, 第三项也为零, 或与第二项比较可以忽略不计. 故只需考虑 4 极矩效应, 得

$$\hat{F}_{1ll} - \hat{F}_{1ll}^+ = \frac{q\hbar}{c\mu} \boldsymbol{E}_0 \cdot \langle l|\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla|l \rangle \cos k \cdot \boldsymbol{R}_0 = B_{1l} + iB_{2l}. \quad (36)$$

令

$$A_l^2 = B_{1l}^2 + 2\hbar\omega_{ml} B_{1l} + B_{2l}^2, \quad (37)$$

当 $\omega = \omega_{ml}$ 时, 二阶受激吸收过程单位时间的跃迁几率为

$$W_{\omega=\omega_{ml}}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{1ml}^+|^2 \left\{ 1 + \frac{A_l^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega - \omega_{ml}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}_{1ml}^-|^2 \left\{ 1 + \frac{A_l^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega - \omega_{ml}). \quad (38)$$

以下我们来估计二阶修正值的数量级. 在一般情况下我们总可以将波函数展开成幂级数, 写成 $|l\rangle \approx \sum b_n(\theta, \varphi) r^n$, 如果 $\langle l | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla | l \rangle \neq 0$, 在进行数量级估计时可以近似地认为 $\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla | l \rangle \approx r \partial / (\partial r) | l \rangle = r / r | l \rangle = | l \rangle$, 故 $\langle l | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla | l \rangle \approx \langle l | l \rangle \approx 1$. 取 $\omega_{ml} = 10^{16}$, 可得

$$\frac{A_l^2}{\hbar \omega_{ml}^2} = 4q^2 E_0^2 |\langle l | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla | l \rangle|^2 / (c\mu\omega_{ml})^2 \approx 1.4 \times 10^{-26} E_0^2. \quad (39)$$

上式与电场强度有关, 在弱场条件下当 $E_0 \ll 10^{13}$ m/V 时, 二阶修正值可以忽略不计. 在强场条件下当 $E_0 \geq 10^{12} \sim 10^{13}$ m/V 时, 单位时间的跃迁几率就可能有较大的二阶修正值. 另外可以看出, 二阶过程的修正因子 $\langle l | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} \nabla | l \rangle$ 仅与跃迁过程电子的初始态波函数有关, 与末态波函数无关. 当不考虑辐射场的推迟效应时, 二阶过程修正因子 A_l 等于零.

4 二阶过程的时间反演

时间反演下的初始态为 $a_k^{(0)}(-t) = \delta_{km}$, 按同样的方法, 利用 $\hat{H}'_{17lm} = \hat{H}'_{1ml}^*$, $\hat{H}'_{27lm} = \hat{H}'_{2ml}^*$, 从(11)式可得二阶过程跃迁振幅的时间反演:

$$\begin{aligned} a_l^{(2)}(-t) &= -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{27lm} e^{-i\omega_m t} dt - \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t \hat{H}'_{17lk} a_k^{(1)}(-t) e^{-i\omega_k t} dt \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{H}'_{2ml} e^{i\omega_m t} dt - \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t \hat{H}'_{1kl} a_k^{(1)}(-t) e^{i\omega_k t} dt. \end{aligned} \quad (40)$$

令 $\hat{H}'_{2ml} = \hat{F}'_{2ml} e^{i2\omega t} + \hat{F}'_{2ml}{}^+ e^{-i2\omega t} + \hat{F}'_{0ml}$, 当 $m \neq l$ 时 $\langle m | l \rangle = 0$, 就有:

$$\hat{F}'_{2ml} = -\frac{iq^2 E_0^2}{c\omega\mu} e^{-i2k \cdot \mathbf{R}_0} \langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} | l \rangle^*, \quad \hat{F}'_{2ml}{}^+ = \frac{iq^2 E_0^2}{c\omega\mu} e^{i2k \cdot \mathbf{R}_0} \langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{r} | l \rangle^*, \quad \hat{F}'_{0ml} = 0. \quad (41)$$

同样也有 $\hat{F}'_{2ml} = (\hat{F}'_{2ml}{}^+)^*$, $\hat{F}'_{2ml}{}^+ = (\hat{F}'_{2ml})^*$. 利用(25)式, 将(40)式积分, 得

$$\begin{aligned} a_{mT}^{(2)}(t) = a_l^{(2)}(-t) &= \frac{\hat{F}'_{2ml} [e^{i(2\omega+\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(2\omega+\omega_{ml})} - \frac{\hat{F}'_{2ml} [e^{-i(2\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(2\omega-\omega_{ml})} \\ &+ \sum_k \frac{\hat{F}'_{1mk}{}^+ \hat{F}'_{1kl}{}^+}{\hbar^2(\omega-\omega_{mk})} \left\{ \frac{e^{-i(2\omega-\omega_{mk}-\omega_{kl})t} - 1}{2\omega-\omega_{mk}-\omega_{kl}} - \frac{e^{-i(\omega-\omega_{kl})t} - 1}{\omega-\omega_{kl}} \right\} \\ &- \sum_k \frac{\hat{F}'_{1mk}{}^+ \hat{F}'_{1kl}}{\hbar^2(\omega-\omega_{mk})} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega_{kl})t} - 1}{\omega_{mk}+\omega_{kl}} - \frac{e^{i(\omega+\omega_{kl})t} - 1}{\omega+\omega_{kl}} \right\} \\ &+ \sum_k \frac{\hat{F}'_{1mk} \hat{F}'_{1kl}{}^+}{\hbar^2(\omega+\omega_{mk})} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega_{kl})t} - 1}{\omega_{mk}+\omega_{kl}} + \frac{e^{-i(\omega-\omega_{kl})t} - 1}{\omega-\omega_{kl}} \right\} \\ &+ \sum_k \frac{\hat{F}'_{1mk} \hat{F}'_{1kl}}{\hbar^2(\omega+\omega_{mk})} \left\{ \frac{e^{i(2\omega+\omega_{mk}+\omega_{kl})t} - 1}{2\omega+\omega_{mk}+\omega_{kl}} - \frac{e^{i(\omega+\omega_{kl})t} - 1}{\omega+\omega_{kl}} \right\}. \end{aligned} \quad (42)$$

采用旋波近似, 当 $\omega = \omega_{ml}$ 时在上式右边第 3 和第 5 项中令 $k = m$, 受激吸收过程跃迁几率振幅的时间反演为

$$a_{mT}^{(2)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}'_{1ml}(F'_{1mm} - F'^{++}_{1mm})[e^{-i(\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega(\omega - \omega_{ml})} = \frac{\hat{F}'_{1ml}(F'_{1mm} - F'^{++}_{1mm})[e^{-i(\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega_{ml}(\omega - \omega_{ml})}. \quad (43)$$

受激吸收过程总的跃迁几率振幅的时间反演为

$$a_{mT}(t)_{\omega=\omega_{ml}} = a_{mT}^{(1)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} + a_{mT}^{(2)}(t)_{\omega=\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}'_{1ml}[e^{-i(\omega-\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar(\omega - \omega_{ml})} \left(1 + \frac{\hat{F}'_{1mm} - \hat{F}'^{++}_{1mm}}{\hbar\omega_{ml}} \right). \quad (44)$$

与(35)式比较可知, 由于 $\hat{F}'_{mm} \neq \hat{F}'_{ll}$ 和 $\hat{F}'^{++}_{mm} \neq \hat{F}'^{++}_{ll}$, 就有 $a_{mT}(t)_{\omega=\omega_{ml}} \neq a_m(t)_{\omega=\omega_{ml}}$, 跃迁几率振幅在时间反演下不能保持不变. 同样考虑到 $\omega_{mm} = 0$, 从(26)和(27)式可得:

$$\hat{F}'_{1mm} - \hat{F}'^{++}_{1mm} = -\frac{q\hbar}{c\mu} E_0 \cdot \langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla | m \rangle^* \cos k \cdot \mathbf{R}_0 = -B_{1m} + iB_{2m}. \quad (45)$$

令

$$A_m^2 = B_{1m}^2 - 2\hbar\omega_{ml}B_{1m} + B_{2m}^2, \quad (46)$$

当 $\omega = \omega_{ml}$ 时, 二阶受激吸收过程单位时间跃迁几率的时间反演为

$$W_{T\omega=\omega_{ml}}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{1ml}|^2 \left\{ 1 + \frac{A_m^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega - \omega_{ml}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{1ml}|^2 \left\{ 1 + \frac{A_m^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega - \omega_{ml}). \quad (47)$$

同样可知二阶时间反演过程的修正因子 $\langle m | \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r} \nabla | m \rangle$ 与电子初始态波函数有关, 与末态波函数无关. 显然由于 $A'_m \neq A_l$, 就有

$$W_{\omega=\omega_{ml}}^{(2)}(\hat{F}'_{1ml}, A_l) \neq W_{T\omega=\omega_{ml}}^{(2)}(\hat{F}'_{1ml}, A'_m). \quad (48)$$

二阶受激吸收过程不存在时间反演对称性. 可以将二阶过程时间反演对称性破坏系数定义为

$$\beta = \frac{W_{T\omega=\omega_{ml}}^{(2)} - W_{\omega=\omega_{ml}}^{(2)}}{W_{\omega=\omega_{ml}}^{(2)}} \approx \frac{(A_m^2 - A_l^2)}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \approx 10^{-26} E_0^2. \quad (49)$$

在强场条件下 $E_0 \geq 10^{12} \sim 10^{13}$ 时, 时间反演对称性破坏较大.

同样利用(33)和(42)式, 对于 $\omega = -\omega_{ml}$ 的二阶过程, 电子向下能级跃迁的振幅和几率为

$$a_m^{(2)}(t)_{\omega=-\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}'_{1ml}(\hat{F}'_{1ll} - \hat{F}'^{++}_{1ll})[e^{i(\omega+\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega_{ml}(\omega + \omega_{ml})}, \quad (50)$$

$$W_{\omega=-\omega_{ml}}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{1ml}|^2 \left\{ 1 + \frac{A_l^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega + \omega_{ml}), \quad (51)$$

其时间反演为

$$a_m^{(2)}(t)_{T\omega=-\omega_{ml}} = \frac{\hat{F}'_{1ml}(F'_{1mm} - \hat{F}'^{++}_{1mm})[e^{i(\omega+\omega_{ml})t} - 1]}{\hbar^2 \omega_{ml}(\omega + \omega_{ml})}, \quad (52)$$

$$W_{T\omega=-\omega_{ml}}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{F}'_{1ml}|^2 \left\{ 1 + \frac{A_m^2}{\hbar^2 \omega_{ml}^2} \right\} \delta(\omega + \omega_{ml}). \quad (53)$$

同样是破坏时间反演对称性的. 另外可以利用(33)和(42)式证明, 对于 $2\omega = \pm\omega_{ml}$ 的双光子二阶

吸收过程, 时间反演对称性保持不变, 双光子吸收过程时间反演对称性破坏要在三阶过程才出现.

因此令 B_{ml} 代表一个电子单位时间内在单位辐射密度作用下从 $|l\rangle$ 态跃迁到 $|m\rangle$ 态的受激吸收几率, B_{lm} 代表一个粒子单位时间内在单位辐射密度作用下从 $|m\rangle$ 态跃迁到 $|l\rangle$ 态的受激辐射几率, 有

$$B_{ml} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |D_{ml}|^2 (1 + \chi_{ml}), \quad B_{lm} = (B_{ml})_T = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |D_{ml}|^2 (1 + \chi'_{ml}), \quad (54)$$

式中 D 为电子的偶极矩, χ_{ml} 和 χ'_{ml} 可正可负. 一般有 $\chi_{ml} \neq \chi'_{ml}$, 从而就有 $B_{ml} \neq B_{lm}$. 可见考虑到高阶过程的电磁推迟相互作用后, 带电粒子的受激吸收与受激辐射系数一般是不相等的. 其结果必然是, 非线性光学中的非线性极化系数在时间反演下不能保持不变, 因此非线性光学现象一般是破坏时间反演对称性的.

5 二能级系统的精确解及其时间反演

以上讨论的辐射场是偏振、单色的, 容易证明辐射场是非偏振非单色光时, 考虑到推迟效应后和高阶效应后, 仍存在时间反演对称性的破坏, 但本文不予讨论. 为了证明时间反演对称性破坏不是由微扰论近似引入的, 以下讨论二能级原子系统与辐射场相互作用的精确解问题. 二能级系统的波函数可以写为

$$|\psi\rangle = a(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} |1\rangle + b(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} |2\rangle, \quad (55)$$

将上式代入 Schrödinger 方程可得

$$i\hbar\dot{a}(t) = \hat{H}'_{11}a(t) + \hat{H}'_{12}e^{-i\omega_{21}t}b(t), \quad i\hbar\dot{b}(t) = \hat{H}'_{21}e^{i\omega_{21}t}a(t) + \hat{H}'_{22}b(t). \quad (56)$$

为简单起见在(2)式的 Hamiltonian 量中仅考虑第一项, 即令 $\hat{H}'_1 \neq 0$, $\hat{H}'_2 = 0$, $\hat{H}' = \hat{H}'_1$. 若取偶极近似, 令 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 0$, 考虑到波函数的奇偶性, 就有 $\langle 1 | \hat{H}' | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{H}' | 2 \rangle = 0$. 采用旋波近似, 可得

$$\ddot{a}(t) - i(\omega - \omega_{21})\dot{a}(t) + A^2a(t) = 0, \quad \ddot{b}(t) + i(\omega - \omega_{21})\dot{b}(t) + A^2b(t) = 0, \quad (57)$$

式中 $A = |\hat{F}_{21}|^2 / \hbar^2$. 以上两式可以精确求解, 即所谓的 Rabi 解. 设初始时原子处于 $|1\rangle$ 态, 即 $a(t=0) = 1$, $b(t=0) = 0$, 可得^[1]

$$|b(t)|^2 = \frac{4A^2 \sin^2 \sqrt{(\omega - \omega_{21})^2 + 4A^2} t / 2}{(\omega - \omega_{21})^2 + 4A^2}. \quad (58)$$

若设初始时原子处于 $|2\rangle$ 态, 即 $b(t=0) = 1$, $a(t=0) = 0$, 也有

$$|a(t)|^2 = \frac{4A^2 \sin^2 \sqrt{(\omega - \omega_{21})^2 + 4A^2} t / 2}{(\omega - \omega_{21})^2 + 4A^2}. \quad (59)$$

可见对于 Rabi 过程, 原子从 $|1\rangle$ 态跃迁到 $|2\rangle$ 态的几率与 $|2\rangle$ 态跃迁到 $|1\rangle$ 态的几率是一样的, 过程对时间反演是不变的. 这一点从运动方程中可以看出, 当 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 0$ 时在(56)令 $t \rightarrow -t$, 得

$$\ddot{a}(-t) + i(\omega - \omega_{21})\dot{a}(-t) + A^2a(-t) = 0,$$

$$\ddot{b}(-t) - i(\omega - \omega_{21})\dot{b}(-t) + A^2 b(-t) = 0, \quad (60)$$

(60)与(56)式相比可知, 只要令 $a(-t) = b(t)$, $b(-t) = a(t)$, 时间反演后的运动方程不变. 若考虑到辐射场的推迟效应, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \neq 0$, 就有 $\langle 1 | \hat{H}' | 1 \rangle \neq 0$, $\langle 2 | \hat{H}' | 2 \rangle \neq 0$. 同样取 $\hat{H}'_1 \neq 0$, $\hat{H}'_2 = 0$, 可得运动方程:

$$\begin{aligned} \ddot{a}(t) - i \left\{ \frac{1}{\hat{H}'_{12}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{i\alpha} - (\omega + \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha}] - \frac{1}{\hbar} (\hat{H}'_{11} + \hat{H}'_{22}) \right\} \dot{a}(t) \\ - \left\{ \frac{\hat{H}'_{11}}{\hbar \hat{H}'_{12}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{i\alpha} - \frac{1}{\hbar} (\omega + \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha}] \right. \\ \left. + \frac{\omega}{\hbar} (\hat{F}'_{12} e^{i\alpha} - \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha}) + \frac{1}{\hbar^2} (\hat{H}'_{11} \hat{H}'_{22} - \hat{H}'_{12} \hat{H}'_{21}) \right\} a(t) = 0, \quad (61) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ddot{b}(t) + i \left\{ \frac{1}{\hat{H}'_{12}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha} - (\omega + \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{i\alpha}] - (\hat{H}'_{11} + \hat{H}'_{22}) \right\} \dot{b}(t) \\ - \left\{ \frac{\hat{H}'_{22}}{\hbar \hat{H}'_{12}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha} - \frac{1}{\hbar} (\omega + \omega_{21}) \hat{F}'_{12} e^{i\alpha}] \right. \\ \left. + \frac{\omega}{\hbar} (\hat{F}'_{12} e^{i\alpha} - \hat{F}'_{12} e^{-i\alpha}) + \frac{1}{\hbar^2} (\hat{H}'_{11} \hat{H}'_{22} - \hat{H}'_{12} \hat{H}'_{21}) \right\} b(t) = 0. \quad (62) \end{aligned}$$

上式无法精确求解. 对(61)和(62)式进行时间反演, 令 $t \rightarrow -t$, 考虑到 $\hat{H}'_{12} = \hat{H}''_{21}$, $\hat{F}'_{12} = \hat{F}''_{21}$, $\hat{F}''_{12} = \hat{F}'_{21}$, 得

$$\begin{aligned} \ddot{a}(-t) + i \left\{ \frac{1}{\hat{H}''_{21}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{-i\alpha} - (\omega + \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{i\alpha}] - \frac{1}{\hbar} (\hat{H}''_{11} + \hat{H}''_{22}) \right\} \dot{a}(-t) \\ - \left\{ \frac{\hat{H}''_{11}}{\hbar \hat{H}''_{21}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{-i\alpha} - \frac{1}{\hbar} (\omega + \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{i\alpha}] \right. \\ \left. + \frac{\omega}{\hbar} (\hat{F}''_{21} e^{-i\alpha} - \hat{F}''_{21} e^{i\alpha}) + \frac{1}{\hbar^2} (\hat{H}''_{11} \hat{H}''_{22} - \hat{H}''_{21} \hat{H}''_{12}) \right\} a(-t) = 0, \quad (63) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ddot{b}(-t) - i \left\{ \frac{1}{\hat{H}''_{21}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{i\alpha} - (\omega + \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{-i\alpha}] - (\hat{H}''_{11} + \hat{H}''_{22}) \right\} \dot{b}(-t) \\ - \left\{ \frac{\hat{H}''_{22}}{\hbar \hat{H}''_{21}} [(\omega - \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{i\alpha} - \frac{1}{\hbar} (\omega + \omega_{21}) \hat{F}''_{21} e^{-i\alpha}] \right. \\ \left. + \frac{\omega}{\hbar} (\hat{F}''_{21} e^{-i\alpha} - \hat{F}''_{21} e^{i\alpha}) + \frac{1}{\hbar^2} (\hat{H}''_{11} \hat{H}''_{22} - \hat{H}''_{21} \hat{H}''_{12}) \right\} b(-t) = 0. \quad (64) \end{aligned}$$

可以看出即使令 $a(-t) \rightarrow b(t)$, $b(-t) \rightarrow a(t)$, 运动方程也不能保持不变. 因此考虑到辐射场的推迟效应后, 二能级系统的运动过程在时间反演下不能保持不变, 时间反演对称性破坏由 $\hat{H}'_{11} \neq \hat{H}''_{22}$, $\hat{F}'_{21} \neq \hat{F}''_{12}$ 和 $\hat{F}'_{12} \neq \hat{F}''_{21}$ 引起. 由此可见光的受激辐射和吸收过程中时间反演对称性破坏不是由微扰论的近似方法引起的.

6 时间反演对称性破坏原因的讨论

上节已证明时间反演对称性破坏不是由微扰论近似引入的, 以下说明时间反演对称性破坏也不是由本文采用的半经典计算方法引起的. 半经典方法用量子力学描述带电粒子, 用经典电磁理论描述辐射场, 来处理光的受激辐射与吸收问题. 用半经典的方法的缺陷在于不能从理论上自动得到光的自发辐射, 光的自发辐射是通过 Einstein 光的辐射与吸收理论来间接得到的. 从严格的意义上, 我们也应该用量子化的辐射场来处理问题. 用全量子理论, 可以自动地得到光的自发辐射. 然而除了光的自发辐射问题外, 在讨论光的受激辐射与吸收几率时, 用半经典理论和用全量子理论得到的结果是一样的. 光的辐射与吸收过程时间反演对称性破坏与本文使用半经典理论还是全量子理论无关. 但也恰恰正是光的自发辐射现象, 更明显地体现了光与带电粒子相互作用过程的时间反演不对称性. 因为自然界中只存在光的自发辐射, 不存在光的自发吸收, 这个结果对时间反演是完全不对称的. 在考虑到辐射场的多极矩效应后, 用全量子理论也同样可以得到时间反演对称性破坏的结果, 因为全量子理论中只是将相互作用 Hamiltonian 算符中的有关量用光子产生和湮灭算符来表示, 即令 $-qE_0/2\omega\mu \rightarrow \hat{a}^+$, \hat{a} , 这种对应不改变量子跃迁过程时间反演对称性破坏的本质. 问题在于全量子理论采用光子的产生和湮灭算符后, 对高阶过程的处理有许多不方便, 甚至由于太复杂而实际上无法进行计算. 事实上由于自发辐射的相反过程不存在, 处于低能级的电子向高能级跃迁的自发吸收不是一个可以自动发生的过程, 因此光的发射与吸收过程本身就是时间反演的不对称性. 如果用全量子理论来处理, 时间反演的不对称性的破坏将变得更明显.

由于描述光的受激辐射与吸收的相互作用 Hamiltonian 量在时间反演下不变, 那么时间反演对称性破坏是由什么因素引起的呢? 注意到本文采用了旋波近似方法, 那么光的受激辐射和吸收过程的时间反演对称性破坏是否由旋波近似方法引起呢? 以下来一般性地讨论这个问题.

设微观状态用 $|\psi\rangle$ 和 $|\varphi\rangle$ 来表示, 其时间反演态为 $|\psi_T\rangle = T|\psi\rangle$ 和 $|\varphi_T\rangle = T|\varphi\rangle$. 若 Hamiltonian 算符在时间反演下不变, 按量子力学可以得到时间反演的细致平衡公式:

$$\langle\psi|\hat{H}|\varphi\rangle = \langle\varphi_T|\hat{H}|\psi_T\rangle^* \quad (65)$$

上式表示的是量子跃迁过程的跃迁几率在时间反演下保持不变. 对于光的受激辐射和吸收问题, 若我们只考虑原子在单色光的作用下的跃迁, 相互作用 Hamiltonian 量为

$$\hat{H} = \hat{F}_0 + \hat{F}_1 e^{i\omega t} + \hat{F}_1^+ e^{-i\omega t} + \hat{F}_2 e^{i2\omega t} + \hat{F}_2^+ e^{-i2\omega t}. \quad (66)$$

同时我们在计算中也仅考虑单粒子态, 有

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle = \sum_m a_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} |m\rangle, \quad |\psi_T\rangle = |\varphi_T\rangle = \sum_m a_m(-t) e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} |m\rangle. \quad (67)$$

将(66)和(67)式代入(65)式, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{m,l} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l)t} a_m^*(t) a_l(t) \langle m | \hat{F}_0 + \hat{F}_1 e^{i\omega t} + \hat{F}_1^+ e^{-i\omega t} + \hat{F}_2 e^{i2\omega t} + \hat{F}_2^+ e^{-i2\omega t} | l \rangle \\ & = \sum_{m,l} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l)t} a_m^*(-t) a_l(-t) \langle l | \hat{F}_0 + \hat{F}_1 e^{i\omega t} + \hat{F}_1^+ e^{-i\omega t} + \hat{F}_2 e^{i2\omega t} + \hat{F}_2^+ e^{-i2\omega t} | l \rangle^*, \quad (68) \end{aligned}$$

上式是多项求和的结果, 总的跃迁几率在时间反演下是保持不变的. 但由于受到能量守恒定

律的限制, 上式中只有少数满足 $E_m - E_l = \pm n\hbar\omega$ 的项才是可以实现的, 不满足这个条件的项实际上是被禁戒的. 将满足能量守恒的跃迁项保留下来, 将不满足能量守恒的跃迁项去掉, 这个过程实际上就是所谓的旋波近似, 其结果就有可能导致(68)式两边不再相等, 即时间反演对称性破坏.

本文是在 $n=1$ 的情况下, 计算与算符 $\hat{F}_l e^{-i\omega t}$ 或 $\hat{F}_l^+ e^{i\omega t}$ 对应的单个子项跃迁过程的时间反演对称性问题. 由于(68)式不能精确计算, 需要采用近似方法. 令 $a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + a_m^{(1)}(t) + a_m^{(2)}(t) + \dots$, 对于一阶近似, 我们有 $a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + a_m^{(1)}(t)$. 再假设原子从 $|l\rangle$ 态跃迁到 $|m\rangle$ 态, 就得到(14)所示的跃迁几率及其时间反演(29)式. 结果表明对光的受激辐射与吸收一阶过程, 即使考虑到辐射场的推迟效应后, 跃迁几率在时间反演下仍然是不变的. 对于二阶过程, 我们令 $a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + a_m^{(1)}(t) + a_m^{(2)}(t)$, 同样假设原子从 $|l\rangle$ 态跃迁到 $|m\rangle$ 态, 得到(38)式及其时间反演(47)式. 结果表明考虑到辐射场的推迟效应后, 受激辐射与吸收的二阶微扰过程是破坏时间反演对称性的. 对称性破坏与束缚态原子在时间反演前后初始态对 Hamiltonian 算符的平均值不相等有关. 因此可以说时间反演对称性被破坏的原因之一在于, 束缚态原子不同能级间的跃迁要满足能量守恒, 这个限制条件导致某些跃迁子过程实际上被禁戒, 从而使其他可实现的跃迁子过程的时间反演对称性被破坏, 即有

$$W_{\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}) + W_{2\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}, A_l) + W_{3\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}, A_l) + \dots \neq W_{\tau\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}) + W_{\tau 2\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}, A'_m) + W_{\tau 3\omega=\pm\omega_{ml}}(\hat{F}_{1ml}, A'_m) + \dots \quad (69)$$

而对于具体原子, 还要考虑到其波函数的对称性等性质对跃迁过程的限制, 因此上式中实际上只有少数能级的跃迁能真正实现. 因此这些子项过程破坏时间反演对称性与时间反演细致平衡公式(65)式是不矛盾的. 这些可实现子过程的总和就是我们实际观察到的现象, 它们一般是不可逆的.

另外还可当看到, 时间反演对称性破坏还与束缚态原子时间反演前后初始态的不对称有关. 对于能级连续分布的非束缚态带电粒子与辐射场间的相互作用, 不存在带电粒子时间反演前后初始态的不对称问题, 也就不存在这种时间反演对称性破坏. 同时(37)式中的 A_l 和(46)式中的 A'_m 中第二项有一个负号的差别. 这个差别是时间反演前后, 一阶过程和二阶过程几率振幅的干涉不同引起. 另外若不考虑电磁相互作用的推迟效应, 一般而言光的受激辐射和吸收过程是对时间反演对称的, 可见光的受激辐射和吸收过程时间反演对称性破坏原因较复杂, 实际上由多重原因引起.

本文以上讨论的是单粒子不同态之间的受激辐射与吸收问题, 其重要性在于它可能提供一种方法, 来解决长期以来困扰物理学界的所谓微观过程可逆, 宏观过程不可逆的可逆性佯谬问题^[3]. 长期以来我们都认为微观粒子的相互作用过程对时间反演是可逆的, 但日常中所见的, 由热力学第二定律所支配的所有宏观孤立系统非平衡演化过程却都是不可逆的. 产生这个矛盾的原因至今不清, 虽然目前也已提出许多理论进行解释, 如粗粒化理论, 混合流理论等等^[4], 但都不能令人满意. 目前之所以认为微观过程对时间反演可逆, 是由于量子力学运动方程和微观过程相互作用 Hamiltonian 量在时间反演下不变. 但我们知道宏观系统主要由大量的原子分子组成, 原子分子又是由束缚态带电粒子组成, 而带电粒子间的电磁相互作用一般是通过发射与吸收光子来完成的. 按本文的讨论, 即使微观粒子的电磁相互作用 Hamiltonian 量

在时间反演下不变, 由于受能量守恒关系以及束缚态原子分子本身状态的限制, 由相互作用 Hamiltonian 量描述的某些量子跃迁过程实际上是被禁戒, 或在某种情况下是不会出现的, 从而使得实际可实现的子过程破坏时间反演对称性, 而这些可实现的子过程就是我们实际观察到的非平衡系统演化过程. 只有在达到宏观平衡时, 或大量的束缚态带电粒子辐射与吸收光子达到动态平衡时, 从宏观总体过程的角度或从统计意义上, 系统才对时间反演保持不变. 因此可以说宏观过程的不可逆性实际上来源于微观过程的不可逆性. 这问题严格的讨论要应用非平衡量子统计力学, 有待于进一步的研究.

致谢 作者感谢福建师范大学物理与光电信息科技学院丘怡申教授和福州大学物理系郑仕标教授建设性的讨论.

参 考 文 献

- 1 章若冰, 王清凤. 激光物理导论. 天津: 天津大学出版社, 1988. 69—76, 324—344
- 2 Butcher P N, Cotter D. *The Elements of Nonlinear Optics*. London: Cambridge University Press, 1990
- 3 苗东升, 刘华杰. 混沌学纵横论. 北京: 人民大学出版社, 1993. 262—289
- 4 罗辽复. 非平衡统计理论. 内蒙古: 内蒙古大学出版社, 1990. 329—354

电磁推迟相互作用与光的高阶受激辐射和吸收过程的时间反演对称性破坏

作者: [梅晓春](#)
作者单位: [福州大学物理系, 福州, 350025](#)
刊名: [中国科学G辑](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [SCIENCE IN CHINA \(SERIES G\)](#)
年, 卷(期): 2007, 37 (5)
被引用次数: 1次

参考文献(4条)

1. [苗东升;刘华杰](#) [混沌学纵横论](#) 1993
2. [Butcher P N;Cotter D](#) [The Elements of Nonlinear Optics](#) 1990
3. [章若冰;王清风](#) [激光物理导论](#) 1988
4. [罗辽复](#) [非平衡统计理论](#) 1990

引证文献(1条)

1. [梅晓春](#), [王飞](#) [电磁推迟相互作用和非线性光学过程的时间反演对称性破坏](#) [期刊论文] - [中国科技成果](#) 2011 (4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zgkx-cg200705008.aspx