

Molekyylien linjautuminen laserkentässä

Pro gradu tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Fysikaalisen kemian osasto
29.05.2009
Johan Lindgren

Tiivistelmä

Tutkielman tarkoituksena on esittää molekyylin linjautumisen teoria keskittyen tilanteeseen, jossa molekyyli ei vuorovaikuta ympäristönsä kanssa vastaten harvan kaasun mallia. Tarvittavia esitietoja on annettu mahdollisimman kattavasti luvussa 2, mutta perustuntemus kvanttimekaniikasta oletetaan. Tarkastelu on jaettu laserpulssin keston mukaan adiabaattiseen ja ei-adiabaattiseen. Nämä voidaan jakaa lisäksi kahteen tapaukseen, lähiresonanttiin (luku 4.1) ja ei-resonanttiin (luku 4.2), jotka eroavat virittävän taajuuden mukaan. Tutkielmassa on keskitytty ei-adiabaattisen linjautumisen tapaukseen ja adiabaattinen linjautuminen on käsitelty lyhyesti. Virittävänä kenttänä on laserkenttä, ja linjautumista staattisessa kentässä lukija voi tarkastella lukemalla annettuja kirjallisuuslähteitä. Tutkielman lopussa on esitelty lyhyesti, kuinka linjautumista tarkastellaan numeerisesti sekä pyritty löytämään kattava kokoelma tehtyjä teoreettisia, numeerisia ja kokeellisia tutkimuksia linjautumisesta laserkentässä.

Esipuhe

Tämä opinnäytetyö on tehty Jyväskylän yliopiston fysikaalisen kemian osastolla tammi-toukokuun 2009 aikana. Tutkielmassa käytetyt artikkelit on saatu käyttäen SciFinder Scholar hakuohjelmaa. Kiitokset kuuluvat prof. Henrik Kuntulle työn tarkastamisesta sekä dosentti Toni Kiljuselle työn ohjaamisesta ja neuvoista sekä työn tarkastamisesta.

Johan Lindgren, fysikaalisen kemian osasto, kemia

johan.lindgren@jyu.fi

Jyväskylässä 29.05.2009

Sisältö

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
1 Johdanto	1
2 Esitietoja	3
2.1 Dipoliaproksimaatio	3
2.2 Eulerin kulmat	4
2.2.1 Suuntakosinimatriisi – yhteys koordinaatistojen F ja g välillä .	6
2.2.2 Rotaatiomatriisit sekä niiden yhteys jäykän pyörijän ominais- tiloihin	7
2.3 Sähkökenttä	8
2.4 Jäykkä pyörijä	12
2.4.1 Jäykän pyörijän liike Eulerin kulmien avulla	13
2.4.2 Symmetrisen ja epäsymmetrisen hyrrän ominaisenergiat	18
2.4.3 Kaksiatomisen molekyylin ominaisenergiat	19
2.5 Sähkökentän ja molekyylin vuorovaikutusta kuvaava Hamiltonin ope- raattori \hat{H}_{ind}	21
2.5.1 Lähiresonantti tapaus	21
2.5.2 Ei-resonantti tapaus	23
3 Adiabaattinen linjautuminen	28
4 Ei-adiabaattinen linjautuminen	29
4.1 Lähiresonantti linjautuminen	29
4.1.1 Lineaarisesti polaroitu sähkökenttä	29
4.1.2 Analyttinen malli	31
4.1.3 Elliptisesti polaroitu sähkökenttä	34

4.2	Ei-resonantti linjautuminen	36
4.2.1	Lineaarisesti polaroitu sähkökenttä	36
4.2.2	Klassinen raja – Analyyttinen malli	38
4.2.3	Elliptisesti polaroitu sähkökenttä	39
5	Linjautumisen suuruuden määrittäminen	43
5.1	Lineaarisesti polaroitu kenttä	43
5.2	Elliptisesti polaroitu kenttä	44
5.3	Lämpötilan vaikutus – Linjautuminen ja Boltzmannin jakauma	45
6	Linjautumisen numeerinen ratkaisu	47
6.1	Pulssin keston vaikutus linjautumiseen – siirtymä adiabaattisesta ei- adiabaattiseen	48
6.2	Molekyylin symmetrian vaikutus linjautumiseen	50
6.3	3D-linjautuminen – Epäsymmetrinen hyrrä ja elliptisesti polaroitu kenttä	52
7	Tutkimuksia ja sovelluksia	54
8	Yhteenveto	57
	Viitteet	63

1 Johdanto

Sähkökentän ja molekyylin välinen vuorovaikutus tapahtuu normaalisti pysyvän tai indusoidun dipolimomentin kautta. Laskemalla vuorovaikutustermien nollasta poikkeavat arvot saadaan molekyylin tilojen välisten siirtymien spektroskooppiset valintasäännöt, oli kyseessä rotaatio, vibraatio tai elektroninen siirtymä. Häiriöteoreettinen tarkastelu paljastaa paljon molekyylin rakenteesta, mutta vuorovaikutusta tarkastellessa laserkentän vaikutus molekyylin ulkoisiin vapausasteisiin jätetään huomioimatta. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että spektroskopiassa kentän vahvuus on heikko (intensiteetti $I < 10^9 \text{ W/cm}^2$). Kuitenkin intensiivisillä laserpulsseilla ($I > 10^{12} \text{ W/cm}^2$) on myös muita mielenkiintoisia efektejä molekyylin vapausasteisiin kuin mitä heikon kentän vuorovaikutus antaa ymmärtää.

Tämä tutkielma käsittelee erästä intensiivisen laserkentän vuorovaikutusta molekyylin kanssa, sen pyörimisvapausasteiden kontrolloimista. Olennaisesti tässä ei ole mitään uutta, intensiivisen kentän tapauksessa molekyylin tilat eivät koostu enää yhdestä ominaistilasta, vaan muodostuu aaltopaketti. Tämä on superpositio Hamiltonin operaattorin ominaistiloista, jotka kuvaavat häiriötöntä tilannetta. Molekyylien linjautumisen tapauksessa ominaistilat koostuvat rotaatiotiloista $|JMK\rangle$, joiden tiedetään olevan paikka-avaruudessa Wignerin rotaatiomatriiseja. Linjautumista tarkastellaan Eulerin kulmien suhteen, jotka muodostavat molekyylin koordinaatiston ja kentän polarisaation määräämän avaruuskoordinaatiston väliset kulmat. Muodostunut rotaatioaaltopaketti on leveä rotaatiotilojen muodostamassa avaruudessa, mutta kapea koordinaatistojen välisten kulmien muodostamassa paikka-avaruudessa. Aaltopaketti on siis linjautunut tai suuntautunut näiden kulmien suuntaisesti.

Rotaatioaaltopaketin koostumus ei välttämättä riipu käytetyn kentän taajuudesta vaan pikemminkin tämän ajallisesta koostumuksesta, eniten pulssin kestosta. Eritäin pitkän laserpulssein tapauksessa linjautuminen menetetään pulssin jälkeen. Mielenkiintoista on, että hyvin lyhyen pulssin tapauksessa tilanne on päinvastainen. Aika, johon pulssin kesto verrataan, on molekyylin pyörimisaika

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{\pi\hbar}{hB_e} = \frac{1}{2B_e}, \quad (1)$$

missä B_e on rotaatiovakio ($[B_e] = \text{Hz}$). Linjautuminen tapahtuu vasta pulssin jälkeen ja muodostuneen aaltopaketin komponenttien uudelleenvaiheistuminen aikaansaa linjautumisen molekyylin pyörimisajan määräämässä jaksonajassa, molekyyli linjautuu ”itsestään” pulssin jälkeen. Kenttävapaa linjautuminen on sovellusten kannalta tärkeä, ja viritys jaetaan yleensä kahteen tapaukseen, lähiresonanttiin ja ei-resonanttiin, riippuen laserin taajuudesta. Aaltopaketti muodostuu lähiresonantissa tapauksessa $\Delta J = \pm 1$ transitioiden kautta kahdelle elektroniselle tilalle, ei-

resonantissa puolestaan Raman-tyyppisten ($\Delta J = 0, \pm 2$) siirtymien avulla alkupe-
räiselle vibraatiotilalle. Kuitenkaan aaltopaketin rakenne ei näissä kahdessa tapauk-
sessa ole hyvin erilainen ja klassisella rajalla, kun $J \rightarrow \infty$, on itseasiassa mahdollista
muuntaa liikeyhtälöt lähiresonantista ei-resonanttiin tapaukseen.

2 Esitietoja

Tässä luvussa esitetään teoreettisia perusteita liittyen molekyylien linjautumiseen, tarkoituksena helpottaa tutkielman läpikäymistä. Perusteet alkavat dipoliapproksimaatiosta, siirtyen Eulerin kulmien käsittelyyn sekä rotaatiomatriiseihin. Tämän jälkeen tarkastelu jatkuu sähkökenttään liittyvillä tiedoilla sekä molekyylin klassisella pyörimisellä, joka yhdistää Eulerin kulmat pyörijän liikeyhtälöihin, siirtyen klassisesta mekaniikasta kvanttimekaniikkaan. Luvun lopussa on johdettu linjautumista kuvaavan vuorovaikutustermin muoto lähiresonantissa sekä ei-resonantissa tapauksessa.

2.1 Dipoliapproksimaatio

Tarkastellaan tilannetta, jossa vedyn kaltainen atomi vuorovaikuttaa SM-kentän kanssa. Oletuksena on, että SM-kenttä on klassinen ja materiaali käsitellään kvanttimekaanisesti. Sähkökenttävektori¹ saadaan ratkaisemalla Maxwellin yhtälöt (ks. luku 2.3).

Epärelativistinen Hamiltonin operaattori on vedyn kaltaisen atomin tapauksessa muotoa [1, 2]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{i\hbar e}{\mu} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\mu} \vec{A}^2(\vec{r}, t) + \frac{e\hbar}{2\mu} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t), \quad (2)$$

missä

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

on kenttävapaaan atomin Hamiltonin operaattori, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ on vektoripotentiali ja $\vec{\sigma} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$ kuvaa elektronin spinin vuorovaikutusta magneettikentän kanssa. Yhtälöä 2 johdettaessa on valittu ns. Coulombin mitta eli $\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$ ja asetettu skalaaripotentiali ϕ nolaksi. Ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö on siis muotoa

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\hat{H}_0 - \frac{i\hbar e}{\mu} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \nabla + \frac{e^2}{2\mu} \vec{A}^2(\vec{r}, t) + \frac{e\hbar}{2\mu} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t). \quad (4)$$

Dipoliapproksimaatiossa oletetaan, että kenttä vaikuttaa tasaisesti koko atomin yli, joten riittää tarkastella kentän arvoa origossa (ytimessä) eli $\vec{r} = \vec{0}$, $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(t)$ ja spinin vuorovaikutus magneettikentän kanssa voidaan jättää huomiotta. Tehdään mittamuunnos ns. pituusmittaan (*length gauge*), jonka avulla yhtälö 4 saa muodon [1]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'(\vec{r}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + e \vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{r}] \Psi'(\vec{r}, t), \quad (5)$$

¹Magneettikenttää ei käsitellä.

missä $\Psi'(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t) \exp \left[\frac{ie}{\hbar} \vec{A}(t) \cdot \vec{r} \right]$. Nimi pituusmitta tulee siitä, että termi $e\vec{\varepsilon}(t) \cdot \hat{r}$ kytkee sähkökentän $\vec{\varepsilon}(t)$ paikkaoperaattoriin \hat{r} . Merkitään $\hat{H}_{\text{ind}} \equiv -\vec{\varepsilon}(t) \cdot \vec{\mu}$, missä $\vec{\mu} = -e\vec{r}$ on sähköinen dipolimomenttioperaattori vedyn kaltaiselle atomille. Tästä tulee nimi (sähköinen) dipoliapproksimaatio.

Atomin, jossa on N elektronia, dipolimomenttioperaattori on summa yli kaikkien elektronien paikkavektorien [1]:

$$\vec{\mu} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i. \quad (6)$$

Molekyylien tapauksessa sähköinen dipolimomenttioperaattori riippuu lisäksi ytimien varauksista eZ_j ja etäisyyksistä R_j [3]:

$$\vec{\mu} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + e \sum_{j=1}^M Z_j \vec{R}_j = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N. \quad (7)$$

2.2 Eulerin kulmat

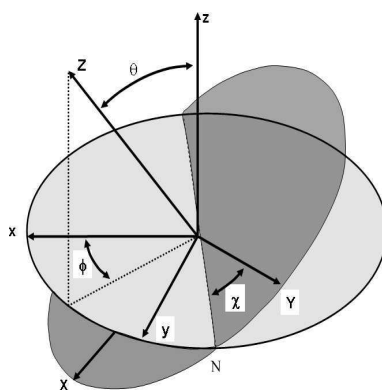
Tässä luvussa on tarkoitus käsitellä lyhyesti, kuinka systeemin kierto mielivaltaisen akselin \hat{n} suhteen vaikuttaa ominaistiloihin. Lähtökohdiana on ns. kierron generaattori, jonka kvanttimekaniikassa voidaan todistaa olevan kokonaispyörimismääräoperaattori \hat{J} [4] (vektorifunktioille). Kierron voi tehdä kahdella tavalla, aktiivisella tai passiivisella. Tässä tutkielmassa keskitytään aktiivisen kierron tapaukseen, mikä tarkoittaa systeemin kiertoa koordinaattiakselien pysyessä muuttumattomina. Operaattoria \hat{D} , joka muuntaa alkuperäisen tilan $|\Psi\rangle$ kierrettyyn tilaan $|\Psi'\rangle = \hat{D}|\Psi\rangle$, kutsutaan kierto-operaattoriksi, ja sitä merkitään usein [4] $\hat{R}_n(a) = \exp[-\frac{i}{\hbar} a \hat{J} \cdot \hat{n}]$, missä a on kulma akselin \hat{n} ympäri tehdyn kierron suhteen. Koska \hat{J}^2 kommutoi kierto-operaattorin kanssa, ei kierrolla ole vaikutusta operaattorin \hat{J}^2 kvanttilukuihin J , eli nämä säilyvät hyvinä kvanttilukuina.

Operaattori \hat{R}_n parametrisoidaan usein eri tavalla kuin edellä on esitelty. Tämä johtuu siitä, että edellä oleva muoto on hyvin vaikea muodostaa useimmissa (tärkeimmissä) sovelluksissa. Tällöin kierron parametrisointi tapahtuu ns. Eulerin kulmien $\{\theta, \phi, \chi\}$ avulla. Tässä vaiheessa on syytä täsmentää mitä nämä kulmat ovat, sillä nämä ovat molekyylin linjautumisen ymmärtämisen kannalta olennaisimmat muutujat. Merkitään molekyyliin kiinnitettyä koordinaatistoa F :llä, jonka akseleita merkitään $\{X, Y, Z\}$, missä Z -akseli valitaan molekyylin symmetria-akselin suuntaiseksi. Lisäksi valitaan avaruuskoordinaatisto g , joka valitaan polarisaatiovektorin suunnan perusteella (ks. luku 2.3) ja merkintänä avaruuskoordinaatiston akseleille käytetään $\{x, y, z\}$. θ on nyt molekyylin Z -akselin ja avaruuskoordinaatiston z -akselin välinen kulma, ϕ on x -akselin ja Z -akselin projektion (xy -tasolle) välinen kulma. χ on noo-

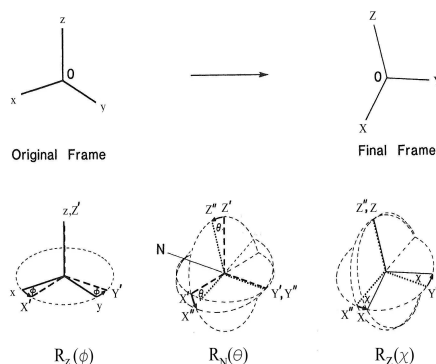
din N ja Y -akselin välinen kulma. N määritellään xy - ja XY -akselien leikkauskohdan välisenä janana. Kuvasta 1 saa paremman käsityksen koordinaatistojen välisistä kulmista.

Eulerin kulmat ymmärretään muunnoskaavana, joka kääntää avaruuskoordinaatiston g samansuuntaiseksi molekyylin koordinaatiston F kanssa. Tähän tarvitaan kolme (äärellistä) rotaatiota (ks. kuva 2) [4]:

1. Kierto vastapäivään kulman ϕ verran z -akselin ympäri. Tämä vie y -akselin noodin N suuntaiseksi.
2. Kierto vastapäivään kulman θ verran noodin N suhteen. Tämä vie z -akselin Z -akselille.
3. Kierto vastapäivään kulman χ verran Z -akselin suhteen. Tämä vie noodin N Y -akselille.



Kuva 1: Eulerin kulmat θ, ϕ, χ , jotka kiinnittävät molekyylin koordinaattiakselit X, Y, Z avaruuskoordinaatistoon g [5].



Kuva 2: Avaruuskoordinaatiston g muunnos molekyylin koordinaatistoon F rotaatioiden $R_z(\phi)$, $R_N(\theta)$ ja $R_Z(\chi)$ avulla [4].

Rotaatio-operaattori $\hat{R}_n(a)$ voidaan nyt esittää Eulerin kulmien avulla

$$\begin{aligned}\hat{R}(\theta, \phi, \chi) &= \exp(-i\chi \hat{J} \cdot \hat{n}_\chi) \exp(-i\theta \hat{J} \cdot \hat{n}_\theta) \exp(-i\phi \hat{J} \cdot \hat{n}_\phi) \\ &= \exp(-i\chi \hat{J}_Z) \exp(-i\theta \hat{J}_Y) \exp(-i\phi \hat{J}_Z).\end{aligned}\quad (8)$$

On mahdollista osoittaa, että rotaatio-operaattori saa muodon [4]

$$\hat{R}(\theta, \phi, \chi) = \exp(-i\phi \hat{J}_z) \exp(-i\theta \hat{J}_y) \exp(-i\chi \hat{J}_z), \quad (9)$$

mistä on hyötyä tarkasteltaessa rotaatiomatriiseja (luku 2.2.2).

2.2.1 Suuntakosinimatriisi – yhteys koordinaatistojen F ja g välillä

Yleisesti ottaen koordinaatistosta toiseen on mahdollista siirtyä muunnosmatriisiin λ avulla [6]:

$$\mathbf{x} = \lambda \mathbf{x}', \quad (10)$$

missä elementtejä λ_{ij} kutsutaan suuntakosineiksi. Tässä tutkielmassa suuntakosinimatriisi esitetään Eulerin kulmien avulla ja merkitään $\lambda = \Phi(\theta, \phi, \chi)$. Matriisi Φ on unitaarinen ja voidaan esittää rotaatioiden $R_Z(\chi)R_N(\theta)R_z(\phi)$ tulona:

$$\Phi(\theta, \phi, \chi) = R_Z(\chi)R_N(\theta)R_z(\phi), \quad (11)$$

missä rotaatiot R viittaavat kuvaan 2.

Siirryttäessä avaruuskoordinaatistosta molekyylin koordinaatistoon, muunnos on

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = R_Z(\chi)R_N(\theta)R_z(\phi) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Esitetään kuitenkin muunnosmatriisi Φ niin, että siirrytäänkin molekyylin koordinaatistosta avaruuskoordinaatistoon. Koska rotaatiomatriisi on unitaarinen ja sen elementit ovat reaalisia, niin $\Phi_{Fg}^{-1}(\theta, \phi, \chi) = \Phi_{gF}(\theta, \phi, \chi)$, ja saadaan seuraava muunnosyhtälö koordinaatistojen välillä [4]:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \phi c \theta c \chi - s \phi s \chi & -c \phi c \theta s \chi - s \phi c \chi & c \phi s \theta \\ s \phi c \theta c \chi + c \phi s \chi & -s \phi c \theta s \chi + c \phi c \chi & s \phi s \theta \\ -s \theta c \chi & s \theta s \chi & c \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad (13)$$

missä $c = \cos$ ja $s = \sin$.

Tarkasteltaessa molekyylin linjautumista lähiresonanssitapauksessa (luku 4.1) on Hamiltonin operaattori \hat{H}_{ind} verrannollinen pistetuloon $\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}$, missä $\hat{\mu}$ on yksikkövektori molekyylin dipolimomenttivektorin suunnassa ja $\hat{\epsilon}$ on yksikkövektori polariisaatiovektorin suunnassa. Pistetulo on mahdollista laskea eksplisiittisesti, kun esitetään yksikkövektori $\hat{\epsilon}$ molekyylin koordinaatistossa F . Yksikkövektorien muunnosta

koordinaatistosta toiseen tarvitaan lähiresonantin linjautumisen tapauksessa, joten kirjoitetaan

$$\hat{n}_g = \sum_F \Phi_{gF}(\theta, \phi, \chi) \hat{n}_F. \quad (14)$$

Yksikkövektorit \hat{n}_ϕ , \hat{n}_θ ja \hat{n}_χ on mahdollista muuntaa karteesiseen avaruuskoordinaatistoon g ja esittää pyörimismääräoperaattorin \hat{J} komponentit x, y, z -akseleilla sekä operaattori \hat{J}^2 Eulerin kulmien avulla. Yhtälön 14 avulla on mahdollista siirtyä molekyylin koordinaatistoon ja esittää vastaavat operaattorit molekyylin koordinaatistossa. Yksityiskohtainen kuvaus muunnoksesta löytyy esimerkiksi Zaren kirjasta [4]. Tuloksena saadaan

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (15)$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad \text{ja} \quad (16)$$

$$\hat{J}^2 = \hbar^2 \left[-\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \right) \right]. \quad (17)$$

2.2.2 Rotaatiomatriisit sekä niiden yhteys jäykän pyörijän ominaistiloihin

Edellä todettiin, että rotaatio-operaattori kommutoi \hat{J}^2 kanssa, eli J on edelleen hyvä kvanttiluku. Rotaatio aiheuttaa kuitenkin sen, ettei M ole enää hyvä kvanttiluku. Toisin sanoen muodostuu superpositio tiloista $|JM\rangle$ kvanttiluvun M suhteen. Parametrisoimalla rotaatio-operaattori \hat{R} Eulerin kulmien suhteen saadaan

$$\hat{R}(\theta, \phi, \chi) |JM\rangle = \sum_{M'} D_{MM'}^J(\theta, \phi, \chi) |JM'\rangle, \quad (18)$$

missä superposition kertoimia

$$D_{MM'}^J(\theta, \phi, \chi) = \langle JM | \hat{R}(\theta, \phi, \chi) | JM' \rangle \quad (19)$$

kutsutaan rotaatiomatriiseiksi ja ne ovat $(2J+1) \times (2J+1)$ kokoisen unitaarisen matriisin R elementit.

Nyt saadaan yhtälöä 9 hyväksi käyttäen rotaatiomatriisi D muotoon

$$D_{MM'}^J(\theta, \phi, \chi) = e^{-i\phi M} d_{MM'}^J(\theta) e^{-i\chi M'}, \quad (20)$$

missä

$$d_{MM'}^J(\theta) = \langle JM | e^{-i\theta \hat{J}_y} | JM' \rangle \quad (21)$$

on reaalinen ja jonka arvot osataan laskea [4]. Tarkastellaan rotaatiomatriisin $D_{MM'}^J(\theta, \phi, \chi)$ kompleksikonjugaattia

$$D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi) = e^{i\phi M} d_{MM'}^J(\theta) e^{i\chi M'}. \quad (22)$$

Operoimalla \hat{J}_z :lla rotaatiomatriisiin $D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi)$ saadaan

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} (e^{i\phi M} d_{MM'}^J(\theta) e^{i\chi M'}) \\ &= -i\hbar (iM) e^{i\phi M} d_{MM'}^J(\theta) e^{i\chi M'} \\ &= \hbar M D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi), \end{aligned} \quad (23)$$

eli

$$\hat{J}_z D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi) = \hbar M D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi). \quad (24)$$

Vastaavasti operaattorille \hat{J}_Z saadaan

$$\hat{J}_Z D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi) = \hbar M' D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi). \quad (25)$$

Operaattorin \hat{J}^2 tapauksessa joudutaan laskemaan huomattavasti enemmän. Tulokseksi saadaan [4]

$$\hat{J}^2 D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi) = \hbar^2 J(J+1) D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi). \quad (26)$$

Edellä olevista yhtälöistä seuraa, että rotaatiomatriisi $D_{MM'}^{J*}(\theta, \phi, \chi)$ kuvaa ominaistilaa, jonka ominaisarvot riippuvat kvanttiluvuista $\{JMK\}$, missä $K = M'$. Merkitään ominaistilaa $|JMK\rangle$ kvanttimekaniikan yleisten postulaattien perusteella², jolloin saadaan [4]

$$\langle R|JMK\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\theta, \phi, \chi). \quad (27)$$

Riippumatta laserin taajuudesta (ei-resonantti vs. lähiresonantti), tarkasteltaessa molekyylin linjautumista jokin (tai kaikki) kvanttiluvuista J, M, K ei ole enää hyvä kvanttiluku ts. tila $|JMK\rangle$ (tai aaltofunktio Ψ) on superpositio tämän kvanttiluvun suhteen.

Käyttämällä vektorimallia [7], voidaan kvanttiluvut M ja K ymmärtää pyörimismääräoperaattorin \hat{J} projektioina avaruuskoordinaatiston z -akselille ja molekyylikoordinaatiston Z -akselille.

2.3 Sähkökenttä

Tarkastellaan tilannetta, jossa sähkökenttä etenee ei-johtavassa ja isotrooppisessa väliaineessa. Tällöin Maxwellin yhtälöt saavat muodon [8]

$$\text{I} \quad \nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (28)$$

$$\text{II} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (29)$$

$$\text{III} \quad \nabla \times \vec{\epsilon} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (30)$$

$$\text{IV} \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (31)$$

²Kvanttimekaanisen tilan $|n\rangle$ esittämiseen vaaditaan Hamiltonin operaattorin kanssa kommutoivien operaattorien (esim. \hat{J}^2) ominaisarvot. Puhutaan ns. liikevakioista.

missä \vec{D} on sähköinen siirtymä, $\vec{B} = \mu\vec{H}$, missä \vec{H} on magneettikenttä, ja $\vec{\varepsilon}$ on sähkökenttä. Sähköinen siirtymä on verrannollinen sähkökenttään ja polarisaatioon:

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{\varepsilon} + \vec{P}, \quad (32)$$

missä \vec{P} on kentän indusoima polarisaatio ja ϵ_0 tyhjiön permittiivisyys (eristevakio). Yleensä lisäksi $\mu \approx \mu_0$. Ratkaistaan seuraavaksi sähkökentän muoto operaattorin $\nabla \times$ avulla operoimalla tällä Maxwellin yhtälöön III, jolloin saadaan Maxwellin yhtälön IV avulla

$$\nabla \times \nabla \times \vec{\varepsilon} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (33)$$

$$= -\mu_0 \frac{\partial^2 (\epsilon_0\vec{\varepsilon} + \vec{P})}{\partial t^2}. \quad (34)$$

Käytetään hyväksi relaatiota $\nabla \times \nabla \times \vec{\varepsilon} = \nabla(\nabla \cdot \vec{\varepsilon}) - \nabla^2 \vec{\varepsilon}$ ja tietoa, että $\nabla \cdot \vec{\varepsilon} = 0$ [9]. Ehto $\nabla \cdot \vec{\varepsilon} = 0$ ei toteudu, jos materiaalin ominaisuudet riippuvat paikasta \vec{r} . Nyt saadaan väliaineessa etenevälle sähkökentälle aaltoyhtälö

$$\nabla^2 \vec{\varepsilon} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\varepsilon}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (35)$$

Polarisaatio \vec{P} voidaan jakaa lineaariseen \vec{P}^L ja epälineaariseen osaan \vec{P}^{NL} :

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}. \quad (36)$$

Tarkastellaan vain lineaarista polarisaatiota, jolloin voidaan kirjoittaa polarisaatio taajuusavaruudessa $\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{\varepsilon}(\vec{r}, \omega)$, missä ω on kentän taajuus ja χ sähköinen susceptibiliteetti. Nyt sähkökentän ratkaisu on muotoa [10]

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}. \quad (37)$$

Todellisuudessa imaginaarista sähkökenttää ei ole olemassa, joten edellisestä yhtälöstä on otettava reaaliosa, ts. $\text{Re}[\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t)] = \frac{1}{2}[\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) + \vec{\varepsilon}^*(\vec{r}, t)]$. Tällöin sähkökentän lauseke saa muodon

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \vec{\varepsilon}^*(\vec{r}, t) e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}] \quad (38)$$

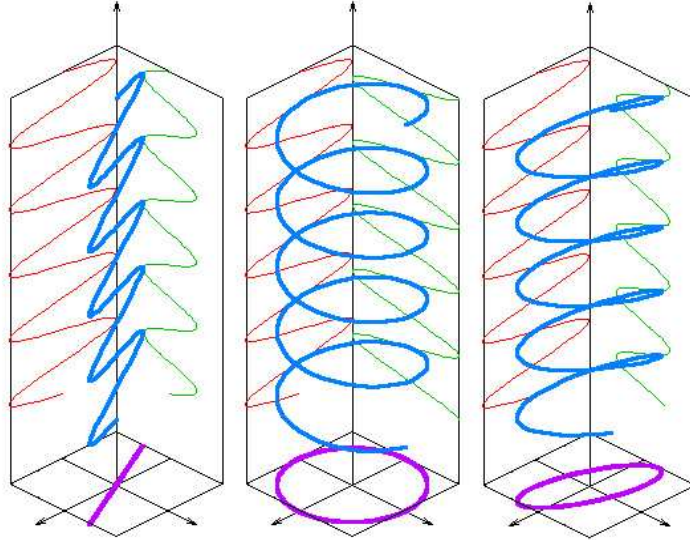
tai, jos $\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t)$ on reaalinen,

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (39)$$

missä \vec{k} on aaltovektori ja $\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t)$ amplitudi (voi olla ajasta riippumaton). Dipoliaprosksimaation mukaisesti voidaan kirjoittaa

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon}(t) = \frac{1}{2} [\vec{\varepsilon}(t) e^{i\omega t} + \vec{\varepsilon}^*(t) e^{-i\omega t}]. \quad (40)$$

Tässä tutkielmassa käsiteltävät sähkökentät ovat poikittaisia (*transverse*), mikä tarkoittaa, että ε - ja B -kentät ovat kohtisuorassa aallon etenemissuuntaa vastaan. Jos valitaan sähkökentän etenemissuunnaksi z -suunta, kentän x - ja y -komponentit voivat oskilloida mielivaltaisella tavalla tasossa, joka on kohtisuorassa aallon etenemissuuntaa vastaan. Jos komponenttien välinen vaihe-ero on nolla, puhutaan lineaarisesta polarisaatiosta, muulloin kyseessä on elliptinen polarisaatio. Lineaarisen polarisaation tapauksessa sähkökenttävektorin suunta on vakio, ja sen suuruus riippuu komponenttien amplitudien keskinäisestä suhteesta. Elliptisen polarisaation erikoistapaus on ympyräpolarisaatio, jossa amplitudit ovat yhtäsuuret, mutta komponenttien vaihe-ero on 90 astetta. Kuvassa 3 on esitetty sähkökentän polarisaatio Lissajousin esityksessä [11]. Koska sähkökentän x -komponentti voi olla joko 90 astetta jäljessä tai edellä y -komponenttia, tehdään ero aallon kiertosuuntien välillä, jolloin puhutaan vasen/oikeakätisestä ympyräpolarisaatiosta [8].



Kuva 3: Vasemmanpuoleinen kuva on lineaarisesti polaroitu kenttä, keskimmäinen ympyräpolaroitu ja oikeanpuolimmainen elliptisesti polaroitu. Sininen viiva kuvaa sähkökenttävektorin rataa, punainen ja vihreä vektorin x - ja y -komponentteja. Purppura kuvaa sähkökenttävektorin kärjen radan projektiota aallon kulkusuuntaa vastaan kohtisuorassa olevalla tasolla. Kuvat esittävät tilannetta, jossa vertikaalinen akseli on aika t , ja tarkastelu tapahtuu avaruuden pisteessä \vec{r} .

Tässä tutkielmassa sähkökentän $\vec{\varepsilon}(t)$ kirjoitetaan yleensä muodossa

$$\vec{\varepsilon}(t) = e_m f(t) \hat{\varepsilon}, \quad (41)$$

missä $f(t)$ on ns. verhoikäyrä, e_m kentän amplitudi ($[e_m] = \text{V/m}$) ja $\hat{\varepsilon}$ yksikkövektori, jonka suunta riippuu kentän polarisaatiosta. Tarkasteltaessa sähkökentän

vuorovaikutusta molekyylin kanssa oletetaan, että lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa polarisaatiovektori on avaruuskoordinaatiston (ks. luku 2.2) z -akselin suuntainen eli $\hat{\epsilon} = \hat{z}$, ja elliptisen (sekä ympyräpolaroidun) kentän tapauksessa z -akseli on kohtisuorassa polarisaatiotasoa vastaan. Elliptisesti polaroidulle kentälle polarisaatiovektori on [8, 12]

$$\hat{\epsilon} = e_x \hat{x} + e_y \hat{y}, \quad (42)$$

missä

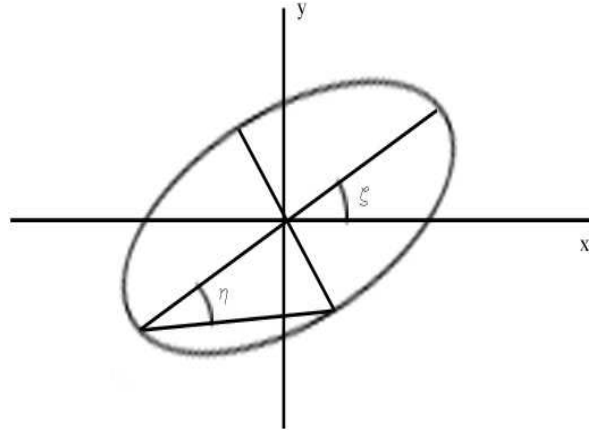
$$e_x = \cos \eta \cos \zeta - i \sin \eta \sin \zeta \quad \text{ja} \quad (43)$$

$$e_y = -\cos \eta \sin \zeta - i \sin \eta \cos \zeta. \quad (44)$$

Edellä η on elliptisyyskulma, joka määräytyy polarisaatioellipsin pää- ja sivuakselin keskinäisen suuruuden mukaan, $\eta = \arctan \epsilon$, missä ϵ on ellipsin eksentrisyys [11]. Kulma ζ kuvaa ellipsin asentoa polarisaatiotasolla (x,y) (ks. kuva 4). Kun $\zeta = 0$ ja eksentrisyys $\epsilon = \pm 1$, eli $\eta = \pi/4$ tai $-\pi/4$, saadaan oikea- tai vasenkätisesti ympyräpolaroitu kenttä

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_L^R = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \mp i\hat{y}), \quad (45)$$

missä L ja R viittaavat sähkökentän kätisyyteen.



Kuva 4: SM-kentän sähköisen komponentin projektio avaruuskoordinaatiston (x,y) -tasolle elliptisesti polaroidussa kentässä. ζ on x -akselin ja ellipsin pääakselin välinen kulma ja η on elliptisyyskulma. Ellipsin pääakseli on valittu x -akselin suuntaiseksi, kun $\zeta = 0$.

Molekyylien linjautumisessa voidaan sähkökentän ja dipolimomentin välinen vuorovaikutus kuvata kentän polarisaation avulla, jolloin vaihtoehtoina ovat lineaarisesti polaroitu kenttä, ympyräpolaroitu kenttä ja elliptisesti polaroitu kenttä. Näiden kenttien vaikutusta eri molekyyille (lineaarinen, symmetrinen hyrrä ja epäsymmetrinen hyrrä) tarkastellaan erikseen. Kenttä voi olla resonanssissa molekyylin elektronisen siirtymän kanssa, jolloin puhutaan ns. lähiresonantista tapauksesta, jossa

sähkökentän taajuus on lähes resonanssissa elektronisten tilojen välisen siirtymän kanssa ($\omega_L \sim \omega_{\xi',\xi}$). Jos kentän taajuus on kaukana elektronisten tilojen välisestä resonanssista ($\omega_L \ll \omega_{\xi',\xi}$), puhutaan ei-resonantista tapauksesta.

2.4 Jäykkä pyörijä

Kappaletta, jonka osien väliset etäisyydet eivät muutu kappaleen edetessä tai pyöriessä, kutsutaan jäykäksi kappaleeksi. Kappaleen liike voidaan jakaa kahteen osaan, translaatioliikkeeseen ja pyörimisliikkeeseen tietyn pisteen suhteen. Valitaan pisteeksi kappaleen massakeskipiste ja keskitytään pyörimisliikkeeseen, puhutaan tästä edespäin jäykästä pyörijästä. Tällaisen kappaleen pyörimisenergia on verrannollinen hitausmomenttiin (tensori) I , joka voidaan diagonalisoida [6]. Diagonalisoidun hitausmomenttitensorin vektoreita kutsutaan pääakseleiksi. Merkintänä pääakselien hitausmomenteille käytetään esimerkiksi I_1, I_2 ja I_3 . Jos kappaleelle pätee $I_1 = I_2 = I_3$, on kyseessä pallosymmetrinen hyrrä, jos $I_1 = I_2 \neq I_3$ niin kappale on symmetrinen hyrrä, ja jos kaikki elementit ovat erisuuria, kyseessä on epäsymmetrinen hyrrä. Roottoriksi kutsutaan kappaletta, jolle pätee $I_1 = 0$ ja $I_2 = I_3$ [6].

Yleinen valinta hitausmomenttien I_1, I_2 ja I_3 keskinäiselle suuruudelle on

$$I_1 \leq I_2 \leq I_3. \quad (46)$$

Hitausmomenttien I_i avulla voidaan molekyyli jakaa lineaarisiin, pallosymmetrisiin, symmetrisiin ja epäsymmetrisiin. Riippuen hitausmomenttien keskinäisestä suuruudesta, symmetriset ja epäsymmetriset hyrrät jaetaan prolaatteihin ja oblaatteihin. Taulukossa 1 on luokiteltu molekyyli niiden hitausmomenttien perusteella [4].

Taulukko 1: Molekyylien luokittelu hitausmomenttien I_i perusteella.

$I_1 = 0, I_2 = I_3$	Lineaarinen (roottori)
$I_1 < I_2 = I_3$	Prolaatti symmetrinen hyrrä
$I_1 = I_2 < I_3$	Oblaatti symmetrinen hyrrä
$I_1 = I_2 = I_3$	Pallosymmetrinen hyrrä
$I_1 < I_2 < I_3$	Epäsymmetrinen hyrrä
$I_1 < I_2 \approx I_3$	Prolaatti epäsymmetrinen hyrrä
$I_1 \approx I_2 < I_3$	Oblaatti epäsymmetrinen hyrrä

Massakeskipistekoordinaatistossa kappaleen rotaatioon liittyvä kineettinen energia T on

$$T = \frac{1}{2} \vec{J} \cdot \vec{\omega} = \frac{1}{2} (J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2 + J_3 \omega_3), \quad (47)$$

missä $J_i = I_i \omega_i$ on pyörimismäärä ja ω_i kulmanopeus akselin i suhteen. Kineettinen energia esitetään normaalisti pyörimismäärän J ja hitausmomentin I avulla:

$$T = \frac{J_1^2}{2I_1} + \frac{J_2^2}{2I_2} + \frac{J_3^2}{2I_3}. \quad (48)$$

2.4.1 Jäykän pyörijän liike Eulerin kulmien avulla

Ennen siirtymistä pyörimismäärän ja tämän energian kvanttimekaaniseen käsitteelyyn, on järkevää tarkastella jäykän pyörijän liikettä ilman voimakenttien vaikutusta ja käyttää hyväksi Eulerin kulmia pyörimisenergian esittämiseen. Linjautumista tarkasteltaessa on hyvä ymmärtää, kuinka pyörijän liike muuttuu sen vuorovaikuttaessa sähkökentän kanssa. Siirrytään käyttämään hitausmomenttiakseleina molekyylin koordinaatistoon kiinnitettyjä $\{XYZ\}$ -akseleita.

Lähdetään liikkeelle yksikkövektoreista kulmien θ , ϕ ja χ suhteen [4]:

$$\begin{aligned} \hat{n}_\phi &= \frac{\vec{\phi}}{|\vec{\phi}|} = -\hat{n}_X \sin \theta \cos \chi + \hat{n}_Y \sin \theta \sin \chi + \hat{n}_Z \cos \theta \\ \hat{n}_\theta &= \frac{\vec{\theta}}{|\vec{\theta}|} = \hat{n}_X \sin \chi + \hat{n}_Y \cos \chi \\ \hat{n}_\chi &= \frac{\vec{\chi}}{|\vec{\chi}|} = \hat{n}_Z. \end{aligned} \quad (49)$$

Merkitään seuraavaksi $|\vec{\phi}| \equiv \phi$ (samalla tavalla muillekin kulmille) ja lasketaan kulmien muutos ajan suhteen derivoimalla yllä olevia yhtälöitä ajan suhteen, jolloin saadaan

$$\begin{aligned} \dot{\vec{\phi}} &= -\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi \hat{n}_X + \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi \hat{n}_Y + \dot{\phi} \cos \theta \hat{n}_Z \\ \dot{\vec{\theta}} &= \dot{\theta} \sin \chi \hat{n}_X + \dot{\theta} \cos \chi \hat{n}_Y \\ \dot{\vec{\chi}} &= \dot{\chi} \hat{n}_Z. \end{aligned} \quad (50)$$

Edellä olevista yhtälöistä voidaan nyt lukea vektorien $\vec{\phi}$, $\vec{\theta}$ ja $\vec{\chi}$ komponentit kapaleeseen kiinnitetyn koordinaatiston suhteen. Kulman ϕ muutosnopeuden komponentit ovat

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_X &= -\dot{\phi} \sin \theta \cos \chi \\ \dot{\phi}_Y &= \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi \\ \dot{\phi}_Z &= \dot{\phi} \cos \theta, \end{aligned} \quad (51)$$

kulman θ komponentit ovat puolestaan

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_X &= \dot{\theta} \sin \chi \\ \dot{\theta}_Y &= \dot{\theta} \cos \chi \\ \dot{\theta}_Z &= 0, \end{aligned} \quad (52)$$

ja kulman χ muutosnopeuden komponentit ovat

$$\begin{aligned}\dot{\chi}_X &= 0 \\ \dot{\chi}_Y &= 0 \\ \dot{\chi}_Z &= \dot{\chi}.\end{aligned}\tag{53}$$

Pyörijän liike voidaan esittää kulmanopeuden $\vec{\omega}(t)$ avulla kappaleen koordinaatistossa:

$$\vec{\omega}(t) = \omega_X(t)\hat{n}_X + \omega_Y(t)\hat{n}_Y + \omega_Z(t)\hat{n}_Z,\tag{54}$$

missä kulmanopeuden komponentit saadaan esitettyä käyttäen edellä johdettuja Eulerin kulmien muutosnopeuksia:

$$\begin{aligned}\omega_X(t) &= \dot{\theta}_X + \dot{\phi}_X + \dot{\chi}_X = \dot{\theta} \sin \chi - \dot{\phi} \sin \theta \cos \chi \\ \omega_Y(t) &= \dot{\theta}_Y + \dot{\phi}_Y + \dot{\chi}_Y = \dot{\theta} \cos \chi + \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi \\ \omega_Z(t) &= \dot{\theta}_Z + \dot{\phi}_Z + \dot{\chi}_Z = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\chi}.\end{aligned}\tag{55}$$

Pyörimisenergia on

$$T = \frac{1}{2}(I_X\omega_X^2 + I_Y\omega_Y^2 + I_Z\omega_Z^2).\tag{56}$$

Tarkastellaan ensin roottoria, jolle siis pätee $I_X = 0$, $I_Y = I_Z$. Roottorin pyörimiseen riittää vain kulmien θ ja ϕ tarkastelu, kulma χ asetetaan nolaksi [4]. Valitaan lisäksi avaruuskoordinaatiston z -akseliksi roottorin kokonaispyörimismäärän \vec{J} suunta. Tällöin \vec{J} :n komponenteiksi saadaan roottorin koordinaatistossa

$$\begin{aligned}J_X &= I_X\omega_X = 0 \\ J_Y &= I_Y\omega_Y = I_Z\dot{\theta} \\ J_Z &= I_Z\omega_Z = I_Z\dot{\phi} \cos \theta.\end{aligned}\tag{57}$$

Toisaalta komponentit voidaan kirjoittaa muodossa

$$\begin{aligned}J_X &= \Psi_{Xz}J = -J \sin \theta \cos \chi = -J \sin \theta \\ J_Y &= \Psi_{Yz}J = J \sin \theta \sin \chi = 0 \\ J_Z &= \Psi_{Zz}J = J \cos \theta,\end{aligned}\tag{58}$$

missä $\Psi_{Fg} = \Psi_{gF}^{-1}$ on yhtälön 13 muunnosmatriisin käänteismatriisi. Edellä olevien yhtälöiden avulla saadaan

$$\dot{\theta} = 0\tag{59}$$

$$\dot{\phi} = \frac{J}{I_Z}.\tag{60}$$

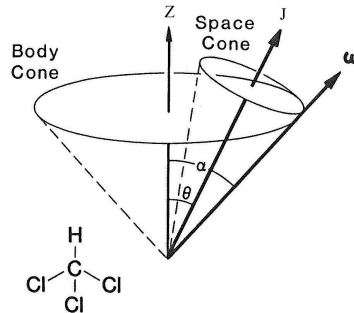
Huomataan, että roottorin Z -akselin ja avaruuskoordinaatiston välinen kulma θ säilyy vakiona kappaleen pyöriessä. Lisäksi kulman ϕ muutosnopeus on vakio, mikä

tarkoittaa, että kulmanopeusvektori $\vec{\omega}$ piirtää kartion, jonka avautumiskulma on θ ja akseli pyörimismäärävektorin \vec{J} suuntainen.

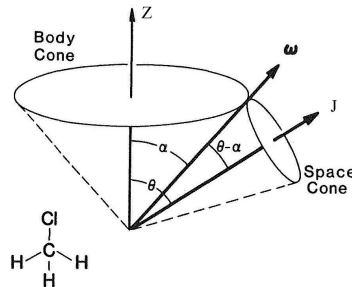
Symmetrisen hyrrän tapauksessa ($I_X = I_Y \neq I_Z$) voidaan muutosnopeudet laskea vastaavalla tavalla, ja tuloksena saadaan

$$\begin{aligned}\dot{\theta} &= 0 \\ \dot{\phi} &= \frac{J}{I_X} \\ \dot{\chi} &= \left(\frac{J}{I_Z} - \frac{J}{I_X}\right) \cos \theta.\end{aligned}\quad (61)$$

Kuten roottorin tapauksessa, θ säilyy vakiona kuten myös kulmanopeudet $\dot{\phi}$ ja $\dot{\chi}$. Seurauksena on, että kulmanopeusvektori $\vec{\omega}$ prekessoi hyrrän symmetria-akselin Z ympäri, jolloin vektorin kärki piirtää akselin Z ympärille ns. kappalekartion (*body cone*). Lisäksi kulmanopeusvektori prekessoi avaruuskoordinaatiston z -akselin (pyörimismäärävektorin \vec{J}) ympäri muodostaen ns. avaruuskartion (*space cone*) (ks. kuvat 5 ja 6). Tarkka kuvaus symmetrisen hyrrän pyörimisestä löytyy monesta hyvästä mekaniikan kirjasta kuten Marion & Thorntonin kirjasta [6].



Kuva 5: Oblaatti ($I_X = I_Y < I_Z$) symmetrinen hyrrä. Kappalekartio ”pyörii” avaruuskartion ympäri siten, että avaruuskartio on paikallaan ja sijaitsee kappalekartion sisällä. Kartioiden kärkipiste sijaitsee molekyylin massakeskipisteessä [4].



Kuva 6: Prolaatti symmetrinen hyrrä. Kuten oblaatin hyrrän tapaus, mutta avaruuskartio on kappalekartion ulkopuolella (koska $I_Z = I_X > I_Y$) [4].

Pallosymmetrisen hyrrän tapauksessa $I_X = I_Y = I_Z$, ja tällöin

$$\begin{aligned}\dot{\theta} &= 0 \\ \dot{\phi} &= \frac{J}{I_Z} \\ \dot{\chi} &= 0.\end{aligned}\tag{62}$$

Huomataan, että liikeyhtälöt ovat samat kuin roottorin tapauksessa.

Epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa aloitetaan tiedosta, että pyörimisenergia T ja kokonaispyörimismäärä J ovat vakioita. Kirjoitetaan nämä muodossa

$$\begin{aligned}2T &= I_X\omega_X^2 + I_Y\omega_Y^2 + I_Z\omega_Z^2 \\ J^2 &= I_X^2\omega_X^2 + I_Y^2\omega_Y^2 + I_Z^2\omega_Z^2,\end{aligned}\tag{63}$$

joista seuraa yhtälöt

$$\frac{\omega_X^2}{(\sqrt{2T/I_X})^2} + \frac{\omega_Y^2}{(\sqrt{2T/I_Y})^2} + \frac{\omega_Z^2}{(\sqrt{2T/I_Z})^2} = 1\tag{64}$$

$$J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2 = J^2.\tag{65}$$

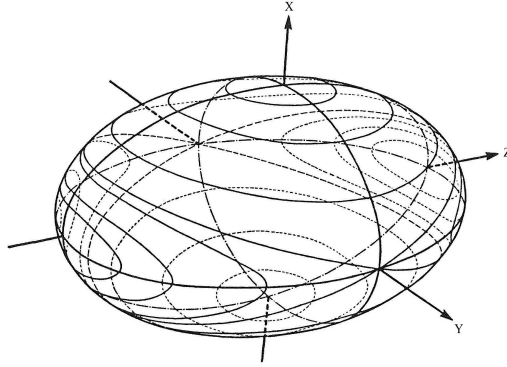
Ensimmäinen yhtälö kuvaa ellipsoidia, joka sijaitsee origossa ja jonka puoliakseleina ovat $\sqrt{2T/I_X}$, $\sqrt{2T/I_Y}$ ja $\sqrt{2T/I_Z}$. Toinen yhtälö kuvaa puolestaan palloa, jonka keskipiste on origossa ja säde on J^2 . Tällöin vektorin $\vec{\omega}$ kärki piirtää radan, joka on pallon ja ellipsoidin leikkaustason reuna. Tämän mahdollistaa epäyhtälö

$$2TI_X < J^2 < 2TI_Z,\tag{66}$$

mikä tarkoittaa, että pyörimismääräpallon säde on ellipsoidin pienimmän ja suurimman puoliakselin välissä.

Jos J^2 on pieni, eli $J^2 \rightarrow 2TI_X$, niin vektorin \vec{J} kärjen rata redusoituu pisteeksi ellipsoidin navoilla, jotka ovat X -akselilla. Lähestyttäessä tapausta $J^2 = 2TI_Y$, niin vektorin kärki piirtää kaksi ellipsiä, jotka leikkaavat Y -akselilla sijaitsevilla ellipsoidin navoilla. Kun taas lähestytään rajaa $J^2 = 2TI_Z$, niin vektorin kärki piirtää ympyrän, joka pienenee lopulta pisteeksi samalla tavalla kuin tapauksessa $J^2 \rightarrow 2TI_X$, mutta nyt pisteet sijaitsevat Z -akselilla (kuva 7) [13].

Lähellä X - ja Z -akseleita pyörimismäärävektorin kärjen rata pysyy lähellä ellipsoidin napoja mutta radat, jotka ovat Y -akselin napojen läheisyydessä, tekevät pitkän reitin myös muualla ellipsoidissa. Tästä johtuen rotaatio Y -akselin suhteen on epästabiili, mikä tarkoittaa, että pieni häiriö aiheuttaa sen, ettei hyrrän liike muistuta enää alkuperäistä. X - ja Z -akselien suhteen rotaatio on taas stabiili, eli pieni häiriö pyörimisessä ei riitä muuttamaan merkittävästi hyrrän liikettä alkuperäisestä [13].



Kuva 7: Mahdollisia pyörimismäärävektorin \vec{J} ratoja kineettisen energian ellipsoidin ja kokonaispyörimismääräpallon muodostamissa leikkaustasoissa molekyylin koordinaatiston määräämässä avaruudessa [4].

Analyyttinen ratkaisu kulmien θ ja χ muutosnopeudelle ratkaistaan kuten symmetriselle hyrrälle, käyttäen kulmanopeudelle $\vec{\omega}(t)$ yhtälön 55 ratkaisuja ja yhtälöitä 58. Näiden avulla saadaan kulmille θ ja χ liikeyhtälöt

$$\cot \chi = \frac{\text{cn}(\lambda t)}{\text{dn}(ia)\text{sn}(\lambda t)} \quad (67)$$

$$\cos \theta = \frac{\text{sn}(ia)\text{dn}(\lambda t)}{i\text{cn}(ia)}, \quad (68)$$

missä sn , dn ja cn ovat elliptisiä funktioita [14],

$$\lambda^2 = \frac{(I_X - I_Z)(2TI_X - J^2)}{I_X I_Y I_Z}, \quad (69)$$

ja a määritellään yhtälöiden

$$\text{sn}(ia) = i\sqrt{\frac{I_Z(2TI_X - J^2)}{I_X(J^2 - 2TI_Z)}} \quad (70)$$

$$\text{cn}(ia) = \sqrt{\frac{J^2(I_X - I_Z)}{I_X(J^2 - 2TI_Z)}} \quad (71)$$

$$\text{dn}(ia) = \sqrt{\frac{I_Y(I_X - I_Z)}{I_X(I_X - I_Z)}} \quad (72)$$

avulla [15]. Kulmien θ ja χ suhteen tapahtuva liike noudattaa jaksonaikaa $T = 2\pi\vartheta_{00}^2/\lambda$, missä ϑ_{00} on thetafunktio [15]. Kulman ϕ suhteen tapahtuva liike on monimutkaisempaa kuin muiden kulmien suhteen tapahtuva liike, liikeyhtälö on summa kahdesta funktiosta, $\phi(t) = \phi_1(t) + \phi_2(t)$, joiden jaksonaika ei kommutoi ja tästä seuraa, ettei molekyyli palaa samaan asentoon millään ajanhetkellä $t > 0$ [13].

2.4.2 Symmetrisen ja epäsymmetrisen hyrrän ominaisenergiat

Hyrrän ominaisenergiat lasketaan ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön

$$\hat{H}_{\text{rot}}\Psi_{JM}(\theta,\phi,\chi) = E\Psi_{JM}(\theta,\phi,\chi) \quad (73)$$

avulla. Luvussa 2.2.2 esiteltiin jo pyörimismääräoperaattorit \hat{J} , \hat{J}_z ja \hat{J}_Z ja todettiin, että koska nämä kommutoivat Hamiltonin operaattorin kanssa, ominaiskannaksi valitaan kvanttilukujen J , M ja K muodostama kanta $\{JMK\}$. Tilavektorit voidaan esittää Wignerin rotaatiomatriiseina yhtälön 27 avulla. Jäykän pyörijän approksimaation perusteella hyrrän Hamiltonin operaattori on \hat{H}_{rot} , ja tämä saadaan yhtälöstä 48, koska oletuksena on, että vain rotaatioenergia huomioidaan. Hamiltonin operaattori \hat{H}_{rot} on muotoa

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3}, \quad (74)$$

missä vektorit on korvattu operaattoreilla ja I_i on pääakselin i hitausmomentti. Hamiltonin operaattori kirjoitetaan normaalisti rotaatiovakioiden A_e , B_e ja C_e avulla:

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hA_e \hat{J}_1^2 + hB_e \hat{J}_2^2 + hC_e \hat{J}_3^2, \quad (75)$$

missä $A_e = h/8\pi^2 I_1$, $B_e = h/8\pi^2 I_2$ ja $C_e = h/8\pi^2 I_3$. Tällä valinnalla rotaatiovakiot ovat yksiköissä Hz ja ominaisenergiat yksiköissä J.

Prolaatin symmetrisen hyrrän tapauksessa Z -akseliksi valitaan 1-akseli, X -akseliksi 2-akseli ja Y -akseliksi 3-akseli. Koska nyt $\hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 = \hat{J}^2 - \hat{J}_Z^2$, niin Hamiltonin operaattori on

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hC_e \hat{J}^2 + h(A_e - C_e) \hat{J}_Z^2, \quad (76)$$

ja ominaisenergiat

$$E(J,K)/h = C_e J(J+1) + (A_e - C_e) K^2. \quad (77)$$

Oblaatille symmetriselle hyrrälle akselit määritellään uudestaan, $Z \leftrightarrow 3$, $X \leftrightarrow 1$ ja $Y \leftrightarrow 2$. Tällöin Hamiltonin operaattori on

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hA_e \hat{J}^2 + h(C_e - A_e) \hat{J}_Z^2, \quad (78)$$

ja ominaisenergiat

$$E(J,K)/h = A_e J(J+1) + (C_e - A_e) K^2. \quad (79)$$

Kun $K \neq 0$, ominaistilat ovat kahdesti degeneroituneet, ja tätä kutsutaan K -kahdentumiseksi.

Epäsymmetrisen hyrrän ominaistilat voidaan esittää lineaarikombinaationa symmetrisen hyrrän ominaistiloista,

$$|J\tau M\rangle = \sum_K a_{J\tau}^K |JMK\rangle, \quad (80)$$

missä kertoimet $a_{J\tau}^K$ ovat reaalisia ja toteuttavat ehdon $\sum_K |a_{J\tau}^K|^2 = 1$. Summausta yli tilojen J tai M ei tarvita, sillä nämä ovat hyviä kvanttilukuja (kenttävapaassa tilanteessa). Kvanttiluku τ esitellään seuraavassa kappaleessa.

Epäsymmetrisen hyrrän ominaisenergian laskeminen on melko haastava operaatio, ja tämän yksityiskohtainen käsittely jätetään lukijalle [4]. Ominaisenergian lauseke saa muodon

$$E(J,\tau,\kappa)/h = \frac{1}{2}(A_e + C_e)J(J+1) + \frac{1}{2}(A_e - C_e)E_{J\tau}(\kappa), \quad (81)$$

missä tuntematon on $E_{J\tau}(\kappa)$, ja tämän arvo lasketaan tietyille J :n ja κ :n arvolle. Kvanttiluku τ saa arvot $-J, \dots, J$ yhden yksikön välein ja κ on ns. asymmetrinen parametri, joka on määritelty seuraavasti:

$$\kappa = \frac{2B_e - A_e - C_e}{A_e - C_e}. \quad (82)$$

Prolaatin symmetrisen hyrrän tapauksessa $\kappa = -1$ ja oblaatin $\kappa = 1$. Kun $\kappa = 0$, hyrrän sanotaan olevan vahvasti epäsymmetrinen ja $B_e = \frac{1}{2}(A_e + C_e)$.

2.4.3 Kaksiatomisen molekyylin ominaisenergiat

Koska operaattorit \hat{J}^2 ja \hat{J}_z kommutoivat Hamiltonin operaattorin \hat{H}_{rot} kanssa, voidaan molekyylin ominaistilat esittää yleisessä Diracin tila-avaruudessa vektorina $|JM\rangle$, missä J on operaattoriin \hat{J} liittyvä kvanttiluku ja M operaattoriin \hat{J}_z liittyvä kvanttiluku. Jos J on kokonaisluku, merkitään sitä L :llä, ja aaltofunktiot ovat palloharmoisia funktioita $Y_{LM}(\theta, \phi)$ [4]. Erikoistapauksena voidaan pitää tilannetta, jossa molekyylin elektroninen ratapyörimismäärä (käytetään usein nimitystä kulmaliikemäärä) on nolosta poikkeava. Omaksutaan ns. Hundin kytkentä (a) [16], ja määritellään komponenttien pyörimismäärävektorit seuraavasti:

- **L** – elektroninen ratapyörimismäärä
- **S** – elektroninen spinpyörimismäärä
- **J** – kokonaispyörimismäärä
- **N** – kokonaispyörimismäärä poislukien elektronien spinpyörimismäärä (**N=J-S**)

- **R** – ytimien pyörimismäärä (**R=N-L**)

Nyt kokonaispyörimismäärävektorin J projektiio avaruuskoordinaatiston z -akselille on M ja $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ molekyylin Z -akselille. Siten ominaiskantana on $|J\Omega M\rangle$, kuten symmetrisen hyrrän tapauksessa. Lineaaraisella molekyylillä on vain kaksi vapausastetta, joten kulma χ jää määrittelemättä. Tämä valitaan usein nolaksi [4], ja ominaistila on Wignerin rotaatiomatriisi:

$$\langle R|J\Omega M\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M\Omega}^{J*}(\theta, \phi, 0). \quad (83)$$

Dipoliaprosimaation perusteella saadaan valintasäännöksi $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ [16], jotka vastaavat ns. samansuuntaista (*parallel*) ($\Delta\Lambda = 0$) ja kohtisuoraa (*perpendicular*) siirtymää ($\Delta\Lambda = \pm 1$). Lähiresonantin linjautumisen tapauksessa on merkitystä, mikä on $\Delta\Lambda$:n arvo. Keskitytään kuitenkin vain samansuuntaiseen siirtymään eli oletetaan, että $\Delta\Lambda = 0$. Kaksiatomiselle molekyylille on lisäksi valintasäännöt, jotka kuvaavat spinin säilymistä (ei päde suuren ydinvarauksen tapauksessa), inversiosymmetriaa (g ja u tilat) sekä heijastusta (+ ja $-$ tilat). Näitä valintasääntöjä ei kuitenkaan käsitellä tämän tarkemmin, lukijaa kehoitetaan tutustumaan esimerkiksi Hollasin kirjaan [16].

Olenneisinta seuraavassa tarkastelussa on se, mikä on kaksiatomisen (pätee myös lineaariselle molekyylille) elektroninen kokonaispyörimismäärä (**L+S**), joka määräytyy kvanttilukujen Λ ja Σ perusteella. Kuten edellä esiteltiin, kvanttiluku Ω saadaan näiden avulla ehdon $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ mukaan. Tarkastellaan tapauksia, jotka koskevat elektronisia tiloja $^1\Sigma$ ja $^1\Pi$. Elektronista tilaa Σ ei tule sekoittaa kvanttilukuun Σ , joka määräytyy elektronisen spinpyörimismäärän **S** mukaan. Kuten symmetrisen ja epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa, oletetaan Bornin ja Oppenheimerin aprosimaation olevan voimassa ja molekyyli jäykäksi pyörijäksi. Tällöin unohdetaan keskeis- ja Coriolisvoiman vaikutus ominaistiloihin. Nämä efektit on mahdollista lisätä haluttaessa ominaisenergian lausekkeeseen Van Vleck-muunnoksen avulla.

Yksinkertaisin tapaus on $\Omega = 0$, termsymboli on $^1\Sigma$, joka vastaa siis tilannetta, jossa kokonaispyörimismäärä **J=R=N** ja **L=S=0**. Tällöin Hamiltonin operaattori on

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hB_e \hat{J}^2, \quad (84)$$

ja ominaisenergia on tuttu lineaarisen molekyylin ominaisenergia, eli

$$E(J) = hB_e J(J+1), \quad (85)$$

missä B_e on rotaatiovakio ($[B_e] = \text{Hz}$) [17].

Tarkastellaan seuraavaksi tilaa $^1\Pi$, jolle siis $\Omega = 1$ eli $|\Lambda| = 1$, ja **S** on edelleen nolla, mutta nyt täytyy huomioida **L**:n vaikutus. Hamiltonin operaattori on muotoa

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hB(r) \hat{R}^2 = hB(r) (\hat{J} - \hat{L})^2, \quad (86)$$

eli

$$\hbar^2 \hat{H}_{\text{rot}} = hB(r)[\hat{J}^2 - 2\hat{J}_Z \hat{L}_Z + \hat{L}_Z^2] + hB(r)[\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+] - hB(r)[\hat{J}_+ \hat{L}_- + \hat{J}_- \hat{L}_+], \quad (87)$$

missä \hat{L}_\pm ja \hat{J}_\pm ovat nosto- ja laskuoperaattoreita. Toinen termi ei riipu kvanttiluvusta J , ja ominaisenergiaa voidaan tarkastella tämän odotusarvon suhteen (siirrettään nollakohtaa), joten termiä ei tarvitse huomioida. Viimeisen termin odotusarvo on nolla, koska operaattorit \hat{J}_\pm ja \hat{L}_\pm ovat ei-diagonaalisia tässä kannassa. Ominaisenergiaksi saadaan siis, kun $|\Lambda| = 1 = \Omega$,

$$\begin{aligned} E(J, \Omega, \Lambda) &= hB'_e[J(J+1) - 2\Omega\Lambda + \Lambda^2] \\ &= hB'_e[J(J+1) - 1], \end{aligned} \quad (88)$$

missä on eksplisiittisesti huomioitu, että rotaatiovakio riippuu elektronisesta tilasta (ja vibronisesta), eli $B_e \neq B'_e$. Alin J -tila on 1, joten rotaatiotilat ovat kuten tilan ${}^1\Sigma$ tapauksessa, ainoastaan tila $J = 0$ puuttuu. Lisäksi energiatilat ovat degeneroituneet, sillä Λ :n arvo ± 1 antaa saman ominaisenergian. Tämä tarkoittaa, että ei ole väliä prekessoiko \mathbf{L} myötä- vai vastapäivään molekyylin akselin suhteen. Tätä kutsutaan Λ -kahdentumiseksi (*doubling*) ja se on analoginen symmetrisen hyrjän K -kahdentumisen kanssa. Seuraavaksi voitaisiin tarkastella esimerkiksi tiloja ${}^2\Sigma$ ja ${}^2\Pi$, mutta näiden tapauksessa joudutaan ottamaan huomioon spin-ratakytkentä. Tilanpuutteen vuoksi näitä ei käsitellä tässä tutkielmassa, kaksiatomisten molekyylien elektronisia tiloja koskevaa kirjallisuutta tuskin on vaikea löytää (esim. [4, 18]). Lineaarisen molekyylin käsittely on hyvin samanlainen kuin kaksiatomisen molekyylin, erona se, että molekyyli voi olla lineaarinen elektronisella perustilalla, mutta ei enää virittyneellä tilalla [16].

2.5 Sähkökentän ja molekyylin vuorovaikutusta kuvaava Hamiltonin operaattori \hat{H}_{ind}

2.5.1 Lähiresonantti tapaus

Luvussa 2.2 havaittiin, että yleinen rotaatio-operaatio aiheuttaa superposition operaattorin \hat{J}_z kvanttiluvuista M . Vuorovaikutus sähkökentän kanssa luo yleisessä tapauksessa³ superposition elektronisista tiloista ξ , vibraatiotiloista ν ja rotaatiotiloista n . Tila n tarkoittaa rotaatiotilaa, joka koostuu kokonaispyörimismääräoperaattorin \hat{J}^2 kvanttiluvuista J sekä \hat{J}_z :n ja \hat{J}_z :n kvanttiluvuista M ja K ($|n\rangle = |JMK\rangle$)

³Lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa kvanttiluku M säilyy aina ja lineaarisen molekyylin tapauksessa kvanttiluku $K = 0$, paitsi jos molekyylin elektroninen kulmaliikemäärä on nolosta poikkeava.

symmetrisen hyrrän tapauksessa ja kvanttiluvuista J , M ja τ ($|n\rangle = |J\tau M\rangle$) epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa. Syntynyt aaltopaketti (tarkemmin sanottuna superpositio ominaistiloista) esitetään kenttävapaaan Hamiltonin ominaistilojen $|\xi\nu n\rangle$ avulla [19]:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar}, \quad (89)$$

missä on eksplisiittisesti merkitty vibraatio- ja rotaatiotilojen riippuvuus elektronisesta tilasta ξ . Alkuehtoja merkitään $\{\xi_i\nu_i n_i\}$, jolloin $C^{\xi\nu n}(t=0) = \delta_{\xi_i, \xi} \delta_{\nu_i, \nu} \delta_{n_i, n}$. Hamiltonin operaattori on $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{ind}}$, missä \hat{H}_0 on kenttävapaaan molekyylin Hamiltonin operaattori (sisältäen elektronisen, vibronisen sekä rotaatioenergian) ja \hat{H}_{ind} kuvaa sähkökentän ja molekyylin välistä vuorovaikutusta. Sijoittamalla $|\Psi(t)\rangle$ ajasta riippuvaan Schrödingerin yhtälöön

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (90)$$

saadaan

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \right] = \\ & i\hbar \left[\sum_{\xi\nu n} \dot{C}^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} - \sum_{\xi\nu n} \frac{iE_{\xi}^{\nu n}}{\hbar} C^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \right] \\ & = \hat{H}_0 \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \\ & + [-\vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{\mu}] \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \\ & = \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) E_{\xi}^{\nu n} |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \\ & + \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) [-\vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{\mu}] |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar}, \end{aligned} \quad (91)$$

eli

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_{\xi\nu n} \dot{C}^{\xi\nu n}(t) |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar} \\ & = \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) [-\vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{\mu}] |\xi\nu n\rangle e^{-iE_{\xi}^{\nu n} t/\hbar}. \end{aligned} \quad (92)$$

Kertomalla edellä oleva yhtälö vasemmalta $\langle \xi'\nu'_i n'_i | \cdot e^{iE_{\xi'}^{\nu'_i n'_i} t/\hbar}$ ja pudottamalla alaindeksi ξ pois (kvanttilukujen ymmärretään riippuvan implisiittisesti elektronisesta tilasta), kun sekaannuksen vaaraa ei ole, saadaan kytketty differentiaaliyhtälö

kertoimille $C^{\xi'\nu'n'}(t)$:

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi'\nu'n'}(t) &= \sum_{\xi\nu n} C^{\xi\nu n}(t) \\
&\times \langle \xi'\nu'n' | -\vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{\mu} | \xi\nu n \rangle \\
&\times e^{i(E_{\xi'}^{\nu'n'} - E_{\xi}^{\nu n})t/\hbar} .
\end{aligned} \tag{93}$$

Koska indeksit ovat mielivaltaisia, saadaan kertoimille

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi\nu n}(t) &= \sum_{\xi'\nu'n'} C^{\xi'\nu'n'}(t) \\
&\times \langle \xi\nu n | -\vec{\epsilon}(t) \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \\
&\times e^{i(E_{\xi}^{\nu n} - E_{\xi'}^{\nu'n'})t/\hbar} \\
&= \sum_{\xi'\nu'n'} C^{\xi'\nu'n'}(t) \\
&\times \langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle \\
&\times e^{i(E_{\xi}^{\nu n} - E_{\xi'}^{\nu'n'})t/\hbar} .
\end{aligned} \tag{94}$$

Summauksesta voidaan jättää pois elektroniset tilat, sillä tarkastelu koskee tilanetta, jossa sähkökentän taajuus on lähes resonanssissa kahden elektronisen tilan siirtymän välillä (joten summaus sisältää vain yhden elektronisen tilan ξ'). Oletetaan lisäksi, että viritys tapahtuu elektroniselta perustilalta, eli $\xi_i = 0$, joten $\xi = 0,1$. Differentiaaliyhtälö on siis muotoa

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi\nu n}(t) &= \sum_{\nu'n'} C^{\xi'\nu'n'}(t) \\
&\times \langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle \\
&\times e^{i(E_{\xi}^{\nu n} - E_{\xi'}^{\nu'n'})t/\hbar} .
\end{aligned} \tag{95}$$

Esitetään indusoitu Hamiltonin operaattori muodossa $\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}(t) = \mu \hat{\mu} \cdot \vec{\epsilon}(t)$, jonka avulla matriisielementti $\langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle$ on [19]

$$\begin{aligned}
\langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle &= \langle n | -\hat{\mu} \cdot \vec{\epsilon}(t) | n' \rangle \langle \xi\nu | \mu | \xi'\nu' \rangle \\
&= \langle n | -\hat{\mu} \cdot \vec{\epsilon}(t) | n' \rangle T(\xi\nu | \xi'\nu') ,
\end{aligned} \tag{96}$$

missä $T(\xi\nu | \xi'\nu') = \langle \xi\nu | \mu | \xi'\nu' \rangle \equiv \bar{\mu}$ on transitiodipolimomentti ($[\bar{\mu}] = \text{Cm}$).

2.5.2 Ei-resonantti tapaus

Ero lähiresonanttiin tapaukseen syntyy siitä, että ei-resonantissa tapauksessa laserin taajuus on valittu siten, että populaatio säilyy alkuperäisellä vibraatiotilalla. Koska

ei ole yksittäistä viritettyä tilaa, joka dominoisi vuorovaikutusta, täytyy kaikkien vibraatiotilojen ν ja elektronisten tilojen ξ vaikutus ottaa huomioon [5].

Jaetaan aluksi yhtälön 89 aaltopaketti kahteen osaan rotaatiotilojen suhteen, niihin jotka kuuluvat alkuperäiselle vibraatiotilalle ($\{\xi_i, \nu_i\}$) ja niihin, jotka kuuluvat muille tiloille ($\{\xi, \nu\}$). Tällöin

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C^{\xi_i \nu_i n}(t) |\xi_i \nu_i n\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n} t/\hbar} + \sum_{\xi, \nu, n} C^{\xi \nu n}(t) |\xi \nu n\rangle e^{-iE^{\xi \nu n} t/\hbar}. \quad (97)$$

Sijoittamalla aaltopaketti ajasta riippuvaan Schrödingerin yhtälöön, saadaan

$$\begin{aligned} & i\hbar \left[\sum_{n'} \dot{C}^{\xi_i \nu_i n'}(t) |\xi_i \nu_i n'\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} - \sum_{n'} \frac{iE^{\xi_i \nu_i n'}}{\hbar} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) |\xi_i \nu_i n'\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} \right. \\ & \left. + \sum_{\xi' \nu' n'} \dot{C}^{\xi' \nu' n'}(t) |\xi' \nu' n'\rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar} - \sum_{\xi' \nu' n'} \frac{iE^{\xi' \nu' n'}}{\hbar} C^{\xi' \nu' n'}(t) |\xi' \nu' n'\rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar} \right] \\ & = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \left[\sum_{n'} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) |\xi_i \nu_i n'\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} + \sum_{\xi' \nu' n'} C^{\xi' \nu' n'}(t) |\xi' \nu' n'\rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar} \right] \\ & = \sum_{n'} E^{\xi_i \nu_i n'} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) |\xi_i \nu_i n'\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} + \sum_{\xi' \nu' n'} E^{\xi' \nu' n'} C^{\xi' \nu' n'}(t) |\xi' \nu' n'\rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar} + \\ & \sum_{n'} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) \hat{V}(t) |\xi_i \nu_i n'\rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} + \sum_{\xi' \nu' n'} C^{\xi' \nu' n'}(t) \hat{V}(t) |\xi' \nu' n'\rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar}. \quad (98) \end{aligned}$$

Kertomalla ensin vasemmalta ominaistilalla $\langle \xi_i \nu_i n|$, saadaan tilojen ortogonalisuusehdon perusteella

$$\begin{aligned} & i\hbar \left[\dot{C}^{\xi_i \nu_i n}(t) e^{-iE^{\xi_i \nu_i n} t/\hbar} - \frac{iE^{\xi_i \nu_i n}}{\hbar} C^{\xi_i \nu_i n}(t) e^{-iE^{\xi_i \nu_i n} t/\hbar} \right] \\ & = E^{\xi_i \nu_i n} C^{\xi_i \nu_i n}(t) e^{-iE^{\xi_i \nu_i n} t/\hbar} + \sum_{n'} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) \langle \xi_i \nu_i n | \hat{V}(t) | \xi_i \nu_i n' \rangle e^{-iE^{\xi_i \nu_i n'} t/\hbar} + \\ & \sum_{\xi' \nu' n'} C^{\xi' \nu' n'}(t) \langle \xi_i \nu_i n | \hat{V}(t) | \xi' \nu' n' \rangle e^{-iE^{\xi' \nu' n'} t/\hbar}, \quad (99) \end{aligned}$$

eli

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{C}^{\xi_i \nu_i n}(t) & = \sum_{n'} C^{\xi_i \nu_i n'}(t) \langle \xi_i \nu_i n | \hat{V}(t) | \xi_i \nu_i n' \rangle e^{i(E^{\xi_i \nu_i n} - E^{\xi_i \nu_i n'}) t/\hbar} \\ & + \sum_{\xi' \nu' n'} C^{\xi' \nu' n'}(t) \langle \xi_i \nu_i n | \hat{V}(t) | \xi' \nu' n' \rangle e^{i(E^{\xi_i \nu_i n} - E^{\xi' \nu' n'}) t/\hbar}. \quad (100) \end{aligned}$$

Toisaalta kertomalla yhtälö 98 ominaistilalla $\langle \xi \nu n|$, saadaan

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{C}^{\xi \nu n}(t) & = \sum_{n'} \langle \xi \nu n | \hat{V}(t) | \xi_i \nu_i n' \rangle C^{\xi_i \nu_i n'}(t) e^{i(E^{\xi \nu n} - E^{\xi_i \nu_i n'}) t/\hbar} \\ & + \sum_{\xi' \nu' n'} \langle \xi \nu n | \hat{V}(t) | \xi' \nu' n' \rangle C^{\xi' \nu' n'}(t) e^{i(E^{\xi \nu n} - E^{\xi' \nu' n'}) t/\hbar}. \quad (101) \end{aligned}$$

Yhtälön 101 toinen rivi voidaan unohtaa, sillä tilojen $\xi (\neq \xi_i)$ ja $\xi' (\neq \xi_i)$ välistä kytkentää ei huomioida. Ensimmäisellä rivillä käytetään tietoa, että tulo $\vec{\epsilon}(t)C^{\xi_i\nu_i n'}(t)$ oskilloi hitaammin kuin eksponenttitekijät. Tällöin yhtälö 101 voidaan integroida puolittain, ja amplitudille $C^{\xi\nu n}(t)$ saadaan

$$C^{\xi\nu n}(t) = \frac{i}{2\hbar} \sum_{n'} C^{\xi_i\nu_i n'} \left\{ \langle \xi\nu n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n' \rangle \int^t dt' e^{i(E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} + \hbar\omega)t'/\hbar} \right. \\ \left. + \langle \xi\nu n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n' \rangle \int^t dt' e^{i(E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} - \hbar\omega)t'/\hbar} \right\}, \quad (102)$$

missä on käytetty hyväksi luvun 2.3 yhtälön 40 muotoa sähkökentälle. Integraali voidaan laskea kuten reaalille eksponenttifunktiolle, joten

$$C^{\xi\nu n}(t) = \frac{1}{2} \sum_{n'} C^{\xi_i\nu_i n'} \left\{ \frac{\langle \xi\nu n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n' \rangle}{E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} + \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} + \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{\langle \xi\nu n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n' \rangle}{E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} - \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi\nu n} - E^{\xi_i\nu_i n'} - \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right\}. \quad (103)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön 100 saadaan

$$i\hbar\dot{C}^{\xi_i\nu_i n}(t) = \sum_{n'} C^{\xi_i\nu_i n'}(t) \langle \xi_i\nu_i n | \hat{V}(t) | \xi_i\nu_i n' \rangle e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n'})t/\hbar} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\xi'\nu'n'} \langle \xi_i\nu_i n | \hat{V}(t) | \xi'\nu'n' \rangle e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'})t/\hbar} \\ \times \sum_{n''} C^{\xi_i\nu_i n''} \left\{ \frac{\langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{\langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right\}. \quad (104)$$

Yhtälön 104 ensimmäinen rivi voidaan jättää huomiotta, sillä kytkentä tilojen $|\xi_i\nu_i n\rangle$ ja $|\xi_i\nu_i n'\rangle$ on heikompi kuin tilojen $|\xi'\nu'n'\rangle$ ja $|\xi_i\nu_i n\rangle$ välillä, joten

$$i\hbar\dot{C}^{\xi_i\nu_i n}(t) = -\frac{1}{4} \sum_{\xi'\nu'n'} \left\{ \langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} + \hbar\omega)t/\hbar} \right. \\ \left. + \langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} - \hbar\omega)t/\hbar} \right\} \\ \times \sum_{n''} C^{\xi_i\nu_i n''} \left\{ \frac{\langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{\langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega)t/\hbar} - 1 \right] \right\}, \quad (105)$$

eli

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi_i\nu_i n}(t) = & -\frac{1}{4} \sum_{n''} C^{\xi_i\nu_i n''} \sum_{\xi'\nu'n'} \left\{ \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega} \right. \\
& \times \left[e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n''} + 2\hbar\omega)t/\hbar} - e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} + \hbar\omega)t/\hbar} \right] \\
& + \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega} \left[e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n''})t/\hbar} - e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} - \hbar\omega)t/\hbar} \right] \\
& + \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega} \\
& \times \left[e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n''})t/\hbar} - e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} + \hbar\omega)t/\hbar} \right] \\
& + \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega} \\
& \times \left. \left[e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n''} - 2\hbar\omega)t/\hbar} - e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi'\nu'n'} - \hbar\omega)t/\hbar} \right] \right\}. \tag{106}
\end{aligned}$$

Koska kentän taajuus on kaukana resonanssista, eli $\hbar\omega \ll E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi\nu n'}$ ja $\hbar\omega \gg E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n'}$, ja nopeasti oskilloivat termit keskiarvoistuvat nolliin, saadaan amplitudille

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi_i\nu_i n}(t) = & -\frac{1}{4} \sum_{n''} C^{\xi_i\nu_i n''} \sum_{\xi'\nu'n'} \left\{ \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} + \hbar\omega} \right. \\
& \left. + \frac{\langle \xi_i\nu_i n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu'n' \rangle \langle \xi'\nu'n' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i n'' \rangle}{E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} - \hbar\omega} \right\} e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n''})t/\hbar}. \tag{107}
\end{aligned}$$

Oletetaan, että lyhyen pulssin tapauksessa rotaatio-vibraatiokytkentä on heikko, jolloin kokonaisenergia $E^{\xi\nu n}$ voidaan separoida vibroniseen energiaan $E^{\xi\nu}$ ja pyörimiseen energiaan E^n . Käytetään lisäksi hyväksi tietoa, että vibronisten tilojen välinen energiaero on huomattavasti suurempi kuin rotaatiotilojen, $E^{\xi'\nu'} - E^{\xi_i\nu_i} \gg E^n - E^{n''}$. Tällöin

$$E^{\xi'\nu'n'} - E^{\xi_i\nu_i n''} \pm \hbar\omega \approx E^{\xi'\nu'} - E^{\xi_i\nu_i} \pm \hbar\omega. \tag{108}$$

Muoto indusoidulle Hamiltonin operaattorille \hat{H}_{ind} saadaan, kun käytetään tietoa, että $\hat{1} = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|$:

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{C}^{\xi_i\nu_i n}(t) = & \sum_{n'} C^{\xi_i\nu_i n'} \langle n | \\
& \left\{ -\frac{1}{4} \sum_{\xi'\nu'} \frac{2(E^{\xi'\nu'} - E^{\xi_i\nu_i})}{(E^{\xi'\nu'} - E^{\xi_i\nu_i})^2 - (\hbar\omega)^2} \langle \xi_i\nu_i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | \xi'\nu' \rangle \langle \xi'\nu' | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{\mu} | \xi_i\nu_i \rangle \right\} |n'\rangle \\
& \times e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n'})t/\hbar} \\
= & \sum_{n'} C^{\xi_i\nu_i n'} \langle n | \hat{H}_{\text{ind}} |n'\rangle e^{i(E^{\xi_i\nu_i n} - E^{\xi_i\nu_i n'})t/\hbar}, \tag{109}
\end{aligned}$$

missä vuorovaikutusta kuvaava Hamiltonin operaattori määritellään

$$\hat{H}_{\text{ind}} \equiv -\frac{1}{4} \sum_{\rho\rho'} \hat{\epsilon}_\rho \alpha_{\rho\rho'} \hat{\epsilon}_{\rho'}^*. \tag{110}$$

Yhtälössä 110 $\hat{\epsilon}_\rho$ on kentän polarisaation yksikkövektorin ρ :s komponentti ja se sisältää lisäksi tulon $e_m f(t)$. $\alpha_{\rho\rho'}$ on molekyylin polaroituvuustensori avaruuskoordinaatistossa. Edellä olevaa muotoa polaroituvuustensorille $\alpha_{\rho\rho'}$ ei ole hyödyllistä käyttää, vaan tämä esitetään molekyylin koordinaatistossa käyttämällä suuntakosinimatriisiin (yhtälö 13) elementtejä

$$\alpha_{\rho\rho'} = \sum_{kk'} \langle \rho|k \rangle \alpha_{kk'} \langle k'|\rho' \rangle, \quad (111)$$

missä $k = X, Y, Z$ ja $\rho = x, y, z$. Syy tähän muunnokseen on se, että polaroituvuustensori on nyt molekyylin sisäinen ominaisuus, joten tämä on mahdollista selvittää kokeellisesti. Toinen syy on se, että on mahdollista aina löytää molekyylin koordinaatisto, jossa polaroituvuustensori $\alpha_{kk'}$ on diagonaalinen (vrt. hitausmomenttitensori). Epäsymmetriselle hyrrälle diagonaalelementit ovat erisuuria, $\alpha_{XX} \neq \alpha_{YY} \neq \alpha_{ZZ}$, kun taas pallosymmetriselle hyrrälle nämä ovat yhtäsuuria, $\alpha_{XX} = \alpha_{YY} = \alpha_{ZZ}$. Myöhemmin havaitaan, että tästä syystä pallosymmetristä hyrrää ei ole mahdollista linjata. Symmetriselle hyrrälle ja lineaariselle molekyyllille kaksi diagonaalelementtiä ovat yhtäsuuret, normaali valinta on $\alpha_{XX} = \alpha_{YY}$. Polaroituvuustensorin diagonaalelementit jaetaan tällöin kohtisuoraan ja samansuuntaisesti molekyylin akselia kohti olevaan termiin, $\alpha_\perp = \alpha_{XX} = \alpha_{YY}$ ja $\alpha_\parallel = \alpha_{ZZ}$.

3 Adiabaattinen linjautuminen

Ajatellaan tasossa oskilloivaa heiluria, jolla on tietty jaksonaika ja amplitudi. Siirretään seuraavaksi heiluria hyvin hitaasti uuteen paikkaan. Nyt heiluri on uudessa koordinaatistossa, mutta kaikki sen fysikaaliset ominaisuudet ovat pysyneet samana, jos muutos on tehty hitaasti. Tällaista muutosta kutsutaan adiabaattiseksi. Kvanttimekaaninen analogia on ulkoisen potentiaalin muuttaminen niin hitaasti, että ominaistila kehittyy tässä potentiaalissa vallitsevaan (yhteen) ominaistilaan. Potentiaalilin palautuessa alkuperäiseksi, myös ominaistila palautuu alkuperäiseksi [1].

Adiabaattinen linjautuminen on helpointa ymmärtää jatkuvatoimisen laserin kentässä, ts. CW-kentässä (*continuous wave field*), jonka taajuus ei ole resonanssissa molekyylin energiatilojen kanssa. Tällöin dynamiikalla ei ole merkitystä ja tilanne on vastaava kuin linjautuminen vahvassa DC-kentässä (staattinen kenttä) [20]. Kokeellisesti käytettävät laserit ovat kuitenkin usein pulssitettuja, mutta mikäli pulssin kesto τ on suurempi kuin molekyylin pyörimisaika τ_{rot} (ks. yhtälö 1), niin kenttävapaan molekyylin ominaistilat kehittyvät adiabaattisesti kokonais-Hamiltonin ominaistiloihin ja adiabaattisesti poiskytketyn pulssin jälkeen nämä palaavat takaisin kenttävapaan Hamiltonin ominaistiloiksi. Pitkän pulssin tapauksessa linjautuminen lähestyy siis tilannetta, jossa kentän amplitudi on ajasta riippumaton, kuten DC-kentässä. Tämä on mahdollista, sillä laserkentän nopeasti oskilloivat komponentit keskiarvoistuvat nolaksi (ks. luku 2.5.2).

Linjautuminen pulssitetun laserin kentässä, jonka pulssin kesto on tarpeeksi suuri, voidaan selittää edellisen kappaleen perusteella jatkuvatoimisen laserin linjautumisen teorialla, jossa kenttävapaan molekyylin ominaistilat hybridisoituvat ns. heiluritiloiksi [20]. Ainoa ehto linjautumiselle on, että Rabikytkentä on suurempaa kuin molekyylin pyörimisenergia. Heikkous adiabaattisessa linjautumisessa on se, että linjautuminen häviää nopeasti pulssin mentyä. Sovelluksia ajatellen tarvitaan usein kenttävapaa linjautuminen. Tämä on mahdollista käyttämällä hyvin lyhytkestoista pulssia, joka jättää molekyylin koherenttiin superpositioon, jonka komponentit epävaiheistuvat (*dephase*) ja vaiheistuvat takaisin (*revival*) jaksonajassa, joka määräytyy molekyylin pyörimisajan τ_{rot} mukaan.

4 Ei-adiabaattinen linjautuminen

Luvussa 2.5 johdettua Hamiltonin operaattorin muotoa, tai tarkemmin sanottuna tämän matriisielementtiä rotaatiokannassa tarkastellaan seuraavissa luvuissa laserkentän taajuuden mukaan lähiresonantissa ja ei-resonantissa tapauksessa sähkökentän polarisaation vaihtuessa lineaarisesta elliptiseen. Tarkastelemalla operaattorin matriisielementin arvoja saadaan vahvan kentän tapaukseen liittyvät valintasäännöt. Operaattorin matemaattinen muoto kuvastaa kulmien θ, ϕ, χ suhteen tapahtuvaa linjautumista eri molekyyileillä.

Lyhyen pulssin tapauksessa ($\tau < \tau_{\text{rot}}$) vuorovaikutus sähkökentän kanssa jättää molekyylin superpositioon rotaatiotiloista, joka linjautuu pulssin mentyä. Muodostuneen aaltopaketin komponentit epävaiheistuvat ja vaiheistuvat molekyylin pyörimisajan määrittelemässä jaksonajassa. Niin kauan kun komponenttien välinen koherenssi säilyy, linjautuminen tapahtuu jaksollisesti pulssin jälkeen. Ultranopealla rajalla (*sudden limit*), kun pulssin kesto on huomattavasti lyhyempi kuin molekyylin pyörimisaika ($\tau \ll \tau_{\text{rot}}$), molekyylin linjautuminen paranee huomattavasti verrattuna pidempään pulssiin ($\tau < \tau_{\text{rot}}$). Ultranopealla rajalla molekyylin linjautuminen voidaan ymmärtää klassisesti, kenttä antaa molekyyllille ”potkun”, joka linjaa molekyylin akselia ”potkun” suuntaan pulssin mentyä.

Vaikka lähiresonantti ja ei-resonantti linjautuminen käsitellään kahtena eri kokonaisuutena, eivät nämä käsitteellisesti eroa toisistaan. Itseasiassa havaitaan, että klassisella rajalla ($J \rightarrow \infty$) saatavat analyttiset ratkaisut aaltopaketin amplitudeille (liikkeyhtälön ratkaisut) voidaan muuntaa lähiresonantista ei-resonanttiin tapaukseen.

4.1 Lähiresonantti linjautuminen

4.1.1 Lineaarisesti polaroitu sähkökenttä

Lineaarisesti polaroidun sähkökentän tapauksessa $\hat{\epsilon} = \hat{z}$, ja pistetulo $\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}$ saadaan laskettua suuntakosinimatriisin Φ avulla, kun valitaan dipolimomentin suunnaksi molekyylin koordinaatiston Z -akseli:

$$\hat{Z} \cdot \hat{z} = \hat{Z} \cdot (\Phi_{zZ} \hat{Z}) = \Phi_{zZ} = \cos \theta. \quad (112)$$

Tästä huomataan, että kvanttiluku M säilyy, sillä Hamiltonin operaattori kommutoi \hat{J}_z :n kanssa. Lisäksi huomataan, että \hat{J}_Z myös kommutoi Hamiltonin operaattorin kanssa, joten kvanttiluku K säilyy.

Vuorovaikutus on siis verrannollinen $\cos \theta$:aan lineaarisen molekyylin, symmetrisen, pallosymmetrisen ja epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa. Lineaarisen molekyylin

tapauksessa edellinen yhtälö pätee, vain jos $\Delta\Lambda = 0$. Kun $\Delta\Lambda = \pm 1$, linjautuminen on verrannollinen tekijään $\sin\theta$.

Erotetaan seuraavaksi eri nopeuksilla oskilloivat termit amplitudista $C^{\xi\nu n}$ tekemällä muunnos⁴

$$F^{\xi\nu n}(t) = C^{\xi\nu n}(t)e^{-i\epsilon_\xi^{\nu n}t/\hbar}, \quad (113)$$

missä $\epsilon_\xi^{\nu n}$ on molekyylin roviaatioenergia. Jaetaan energiatermi elektroniseen ja roviaatioon, eli $E_\xi^{\nu n} = E_\xi^0 + \epsilon_\xi^{\nu n}$, missä E_ξ^0 viittaa elektronisen tilan ξ roviaatio-tilan $|\nu = 0, J = 0\rangle$ energiaan. Luonnollisesti edellä suoritettu erotus pätee ylä- ja alatilalle. Nyt differentiaaliyhtälöksi amplitudeille $F^{\xi\nu n}$ saadaan

$$i\hbar\dot{F}^{\xi\nu n}(t) = \epsilon_\xi^{\nu n}F^{\xi\nu n}(t) + e^{i\Delta E_{01}t(\delta_{\xi 1} - \delta_{\xi 0})} \sum_{\nu'J'} F^{\xi'\nu'n'}(t) \langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle, \quad (114)$$

missä $\Delta E_{01} = E_1^0 - E_0^0$ on elektroninen siirtymäenergia. Usein E_0^0 valitaan nolllaksi.

Ratkaistaan nyt vuorovaikutusta kuvaavan Hamiltonin operaattorin \hat{H}_{ind} muoto. Käytetään hyväksi tietoa, että (luku 2.3)

$$\vec{\varepsilon}(t) = e_m f(t) \hat{\varepsilon} \cos \omega t = e_m f(t) \hat{z} \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (115)$$

jolloin saadaan

$$\langle \xi\nu n | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi'\nu'n' \rangle = -\frac{1}{2} e_m f(t) \bar{\mu} W(JMK | J'MK) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (116)$$

missä

$$\begin{aligned} W(JMK | J'MK) &= \langle JMK | \hat{\mu} \cdot \hat{\varepsilon} | J'MK \rangle \\ &= \langle JMK | \hat{Z} \cdot \hat{z} | J'MK \rangle \\ &= \langle JMK | \cos \theta | J'MK \rangle. \end{aligned} \quad (117)$$

Määritellään seuraavaksi RabikytKentä (taajuus) $\Omega_R^{JJ'}$, joka kytkee ominaistilat elektronisilla tiloilla ξ ja ξ' :

$$\Omega_R^{JJ'} = \frac{1}{2\hbar} e_m \bar{\mu} W(JMK | J'MK) = \frac{1}{2\hbar} e_m \bar{\mu} \langle JMK | \cos \theta | J'MK \rangle. \quad (118)$$

RabikytKennän merkityksen ymmärtää tarkastelemalla kaksitilasysteemiä, jonka tilojen välinen kytkentä voi olla suuri (*nonperturbative*) tai pieni (*perturbative*). Tällöin on mahdollista näyttää, että täydellinen populaatioinversio on mahdollinen resonanssissa ($\omega = \omega_{\xi',\xi}$) ja kasvattamalla sähkökentän voimakkuutta (intensiteettiä), voidaan tilojen välistä oskillaatiota nopeuttaa ja samalla kompensoida mahdollisen resonanssin puuttumista (*detuning*) [1–3].

⁴Oletetaan Born–Oppenheimer approksimaatio.

Käsitellään Rabikytkennän eksplisiittistä muotoa ratkaisemalla $\cos \theta$:n matriisielementti rotaatiokannassa. Tähän tarvitaan $3-j$ symbolien apua, jotka antavat myös valintasäännöt vahvan kentän tapauksessa. Heikon kentän tapauksessa valintasäännöt saadaan ajasta riippuvan häiriöteorian avulla, kun alkuehtona on $C_{\xi_i \nu_i n_i}^{\xi \nu \xi n \xi}(t=0) = \delta_{0,\xi} \delta_{\nu_i, \nu} \delta_{n_i, n}$, ja tuloksena saadaan $J' = J, J \pm 1$, $M' = M, M \pm 1$ ja $K' = K, K \pm 1$ [19].

Käytetään hyväksi relaatiota

$$\langle \hat{R} | JMK \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\hat{R}), \quad (119)$$

jolloin

$$\langle JMK | \cos \theta | J'MK \rangle = \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{8\pi^2} \int D_{MK}^J(\hat{R}) \times \cos \theta \times D_{MK}^{J'*}(\hat{R}) d\Omega. \quad (120)$$

Koska $\cos \theta = D_{00}^1$, voidaan kolmen rotaatiomatriisin tulointegraali esittää $3-j$ symbolien avulla, jolloin matriisielementille saadaan [4]

$$\langle JMK | \cos \theta | J'MK \rangle = (-1)^{K+M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ K & 0 & -K \end{pmatrix}. \quad (121)$$

$3-j$ symbolien ortogonaalisuusehdoista seuraa, että $J' = J, J \pm 1$. Lineariselle molekyylille, jolla ei ole elektronista kulmaliikemäärää, diagonaalinen termi $J' = J$ häviää, koska $J+1+J =$ pariton ja $K=0$ kaikilla kokonaisluvun J arvoilla.

4.1.2 Analyttinen malli

Linearisesti polaroidun kentän tapauksessa saadaan matriisielementille

$$\begin{aligned} \langle JMK | \cos \theta | J+1MK \rangle &= \frac{1}{J+1} \sqrt{\frac{[(J+1)^2 - M^2][(J+1)^2 - K^2]}{(2J+3)(2J+1)}} \\ &= (J+1) \sqrt{\frac{[1 - \frac{M^2}{(J+1)^2}][1 - \frac{K^2}{(J+1)^2}]}{(2J+3)(2J+1)}}. \end{aligned} \quad (122)$$

Kun $J \gg K, M$, niin edellinen yhtälö saa arvon $\frac{1}{2}$. Matriisielementti

$\langle JMK | \cos \theta | J-1MK \rangle$ saa saman raja-arvon ja näin ollen suuren J :n tapauksessa Rabikytkentä on

$$\Omega_R^{JJ'} \approx \Omega_R = \frac{\epsilon_m \bar{\mu}}{4\hbar}. \quad (123)$$

Suuren J :n approksimaatio paranee, mitä raskaampi molekyyli on kyseessä [19].

Rabikytkennän avulla voidaan tarkastella rotaatioaaltopaketin rotaatioeksitaation suuruutta, eli aaltopaketin ajanhetkellä t sisältävän suurimman J :n arvoa J_{\max} .

Pitkän pulssin ($\tau^2\Omega_R \gg B_e^{-1}$) tapauksessa J_{\max} riippuu siitä, kuinka Rabikytkentä kompensoi resonanssin $\Delta^{JJ'} = \epsilon_{\xi'}^{J'} - \epsilon_{\xi}^J$ puuttumista. Toisin sanoen pulssin aikana linjautumista rajoittaa se, kuinka hyvin Rabitaaajuus kytkee J -tiloja, jotka eivät ole resonanssissa, eli ehtona on $\Omega_R^{JJ'} \geq \Delta^{JJ'}$. Koska $\Omega_R^{JJ_{\max}} \approx B_e J_{\max}(J_{\max} + 1)$, niin

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_m \mu}{4\hbar B_e}} = \sqrt{\frac{\Omega_R}{B_e}}. \quad (124)$$

Pitkän pulssin tapauksessa J_{\max} riippuu molekyylin massasta, koska molekyylin rotaatiotilojen välinen energiaero pienenee massan kasvaessa. Tällöin tietyn intensiteetin laserpulssi virittää enemmän rotaatiotiloja, mitä raskaampi molekyyli on kyseessä. Pitkän pulssin tapauksessa linjautuminen on siis optimaalista pulssin aikana.

Lyhyen pulssin ($\tau^2\Omega_R \ll B_e^{-1}$) tapauksessa rotaatioeksitaation suuruus riippuu ainoastaan pulssin kestosta τ , ja $J_{\max} \sim \tau\Omega_R$, eli J_{\max} on likimain Rabi-jaksonaikojen lukumäärä [19]. Rotaatioeksitaation suuruus ei siis riipu molekyylin massasta, vaan Rabikytkennän voimakkuudesta ja pulssin kestosta. Kuitenkin mitä suurempi massa molekyyllillä on, sitä kauemmin sillä kestää reagoida laserpulssin sähkökenttään. Erona pitkän pulssin tapaukseen, linjautuminen on optimaalista pulssin jälkeen, ja tästä syytä keskitytään seuraavaksi tapaukseen, jossa rotaatioeksitaatiota rajoittaa pulssin kesto.

Nyt saadaan vuorovaikutusta kuvaavan Hamiltonin operaattorin matriisielementille kannassa $\{\xi, \nu, J\}$

$$\langle \xi \nu J | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi' \nu' J' \rangle = -\hbar f(t) \Omega_R (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (125)$$

Tällöin differentiaaliyhtälö amplitudeille $F^{\xi\nu n}(t)$ näyttää seuraavalta:

$$i\dot{F}^{\xi\nu n}(t) = \frac{\epsilon_{\xi}^{\nu n}}{\hbar} F^{\xi\nu n}(t) + e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E_{01}t(\delta_{\xi 1} - \delta_{\xi 0})} \sum_{\nu' J'} F^{\xi' \nu' n'}(t) [-f(t) \Omega_R (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})]. \quad (126)$$

Kun $\xi = 1$, niin $\delta_{\xi 1} = 1$, jolloin saadaan kaksi termiä, $\exp[i(\Delta E_{01} \pm \hbar\omega)\frac{t}{\hbar}]$. Pyörivän aallon approksimaatiossa nopeasti oskilloiva termi $\exp[i(\Delta E_{01} + \hbar\omega)\frac{t}{\hbar}]$ jätetään huomioimatta (asetetaan nolllaksi) [21]. Toisaalta koska $\Delta E_{01} \sim \hbar\omega$, niin $\exp[i(\Delta E_{01} - \hbar\omega)\frac{t}{\hbar}] \approx 1$. Sama tarkastelu pätee, kun $\xi = 0$. Differentiaaliyhtälöksi saadaan pyörivän aallon approksimaation avulla

$$i\dot{F}^{\xi\nu n}(t) = \frac{\epsilon_{\xi}^{\nu n}}{\hbar} F^{\xi\nu n}(t) - f(t) \Omega_R \sum_{\nu' J'} F^{\xi' \nu' n'}(t). \quad (127)$$

Jotta amplitudeille saataisiin eksplisiittinen muoto, tarkastellaan tilannetta, jossa viritys tapahtuu vain yhdelle vibraatiotilalle ν . Tällöin summauksesta voidaan jättää pois myös vibraatiotilat.

Koska tarkastelu koskee lyhyen pulssin tapausta, eli $\tau^2\Omega_R B_e \ll 1$, niin energia-termi $\frac{\epsilon_{\xi}^{\nu n}}{\hbar} F^{\xi\nu n}(t)$ jätetään nolllan kertaluvun approksimaatiossa pois. Merkitään

seuraavaksi $F_{\xi J}^0$, missä yläindeksi viittaa 0. kertaluvun approksimaatioon. Tällöin saadaan

$$i\dot{F}_{\xi J}^0(t) = -f(t)\Omega_R \sum_{J'=J-1}^{J+1} F_{\xi' J'}^0, \quad (128)$$

missä on käytetty hyväksi yhtälöstä 121 saatuja valintasääntöjä. Määritellään seuraavaksi redusoitu aikamuuttuja [19, 21]

$$\zeta = \Omega_R \int^t f(t') dt', \quad (129)$$

jolloin

$$\frac{d}{dt} = \Omega_R f(t) \frac{d}{d\zeta}, \quad (130)$$

ja yhtälö 128 saa muodon

$$i\dot{F}_{\xi J}^0(\zeta) = - \sum_{J'=J-1}^{J+1} F_{\xi' J'}^0 = -[F_{\xi' J-1}^0 + F_{\xi' J+1}^0], \quad (131)$$

missä derivointi on ζ :n suhteen. Edellä implisiittisesti $K = 0$, eli diagonaalitermiä $J' = J$ ei ole, diagonaalitermin saa yleisessä tapauksessa eliminoidua määrittelemällä $F_{\xi J}^0 = e^{-i\zeta} A_{\xi J}$, missä $A_{\xi J}$ toteuttaa yhtälön 131.

Kytkeyn differentiaaliyhtälön ratkaisu amplitudeille $F_{\xi J}^0$ on [19]

$$\begin{aligned} F_{\xi J}^0 &= e^{-i\pi J/2} [J_J(2\zeta) + J_{J+2}(2\zeta)] \\ &= e^{-i\pi J/2} \frac{J+1}{\zeta} J_{J+1}(2\zeta), \end{aligned} \quad (132)$$

missä $J = 0, 2, \dots$, kun $\xi = 0$, $J = 1, 3, \dots$, kun $\xi = 1$ ja J_n on n :nnen kertaluvun Besselin funktio.

1. kertaluvun approksimaatio amplitudeille $F^{\xi J}$ voidaan laskea WKB-approksimaation kautta ja saatava differentiaaliyhtälö on analoginen yhtälön 128 kanssa ($F^{\xi J} \rightarrow F_{\xi J}^1$) mutta Rabikytkentä riippuu nyt myös kvanttiluvusta J , $\Omega_R \rightarrow \Omega_R[\bar{J}(t)]$, missä $\bar{J}(t)$ on keskimääräinen pyörimismäärä hetkellä t [19, 21]. Ratkaisu amplitudeille $F_{\xi J}^1$ on samaa muotoa kuin amplitudeille $F_{\xi J}^0$, mutta $\zeta = \int^t \Omega_R(t') f(t') dt'$.

Besselin funktioiden ominaisuuksista seuraa, että J :nnen osa-aallon amplitudi saa maksimiarvonsa hetkellä t , joka on verrannollinen J :hin ja oskilloi tällöin Rabitaa-juudella. Populaatio siirtyy korkeammille J -tiloille ja aaltopaketti koostuu joka hetkellä muutamasta edellisestä komponentista. Koska pariteetti säilyy, vain parittomat tai parilliset rotaatiotilat miehittyvät elektronisella tilalla ξ [21].

4.1.3 Elliptisesti polaroitu sähkökenttä

Lähtökohtana on yhtälön 42 muoto polarisaatiovektorille, ja vuorovaikutustermi saa muodon

$$\begin{aligned}\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}(t) &= \mu \hat{\mu} \cdot \left[\frac{1}{2} [\vec{\varepsilon}(t) e^{i\omega t} + \vec{\varepsilon}^*(t) e^{-i\omega t}] \right] \\ &= \mu \hat{\mu} \cdot \frac{1}{2} e_m f(t) [\hat{\varepsilon} e^{i\omega t} + \hat{\varepsilon}^* e^{-i\omega t}] \\ &= \frac{1}{2} e_m f(t) \mu [(\hat{\mu} \cdot \hat{\varepsilon}) e^{i\omega t} + (\hat{\mu} \cdot \hat{\varepsilon}^*) e^{-i\omega t}].\end{aligned}\quad (133)$$

Kuten edellä, valitaan dipolimomentin suunnaksi molekyylin koordinaatiston Z -akseli ja käytetään sähkökentän yksikkövektoreille muotoa (luku 2.3) $\hat{\varepsilon} = e_x \hat{x} + e_y \hat{y}$. Molekyylin dipolimomentin ja sähkökentän väliseksi vuorovaikutustermiksi saadaan

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}(t) = \frac{1}{2} e_m f(t) \mu [\hat{Z} \cdot (e_x \hat{x} + e_y \hat{y}) e^{i\omega t} + \hat{Z} \cdot (e_x^* \hat{x} + e_y^* \hat{y}) e^{-i\omega t}]. \quad (134)$$

Pistetuloa on vaikea laskea, koska vektorit ovat eri koordinaatistojen yksikkövektoreita. Kuten lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa, muunnetaan suuntakosinimatriisin avulla avaruuskoordinaatiston akselit molekyylin koordinaatistoon, ja käytetään hyväksi koordinaattiakselien ortogonaalisuutta, jolloin saadaan

$$\begin{aligned}\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}(t) &= \frac{1}{2} e_m f(t) \mu \left[(e_x \Phi_{xZ} + e_y \Phi_{yZ}) e^{i\omega t} + (e_x^* \Phi_{xZ} + e_y^* \Phi_{yZ}) e^{-i\omega t} \right] \\ &= \frac{1}{2} e_m f(t) \mu \left[\Phi_{xZ} (e_x e^{i\omega t} + e_x^* e^{-i\omega t}) + \Phi_{yZ} (e_y e^{i\omega t} + e_y^* e^{-i\omega t}) \right],\end{aligned}\quad (135)$$

missä

$$\begin{aligned}\Phi_{xZ} &= \cos \phi \sin \theta \quad \text{ja} \\ \Phi_{yZ} &= \sin \phi \sin \theta.\end{aligned}\quad (136)$$

Koska $\sin \phi \sin \theta = \frac{1}{2i} (\sin \theta e^{i\phi} - \sin \theta e^{-i\phi})$ ja $\sin \theta \cos \phi = \frac{1}{2} (\sin \theta e^{i\phi} + \sin \theta e^{-i\phi})$, niin vuorovaikutustermit voidaan esittää palloharmonisten funktioiden Y_{LM} avulla

$$\begin{aligned}\sin \theta \cos \phi &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} [Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}(\theta, \phi)] \\ &= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1,1}^*(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)] \quad \text{ja}\end{aligned}\quad (137)$$

$$\begin{aligned}\sin \theta \sin \phi &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} [-(Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi))] \\ &= i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}^*(\theta, \phi)].\end{aligned}\quad (138)$$

Edellä on käytetty relaatiota $Y_{L,-M} = (-1)^M Y_{L,M}^*$. Koska [4]

$$D_{10}^{1*}(\theta, \phi, \chi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,1}(\theta, \phi), \quad (139)$$

ja

$$D_{10}^{1*}(\theta, \phi, \chi) = -D_{-10}^1(\theta, \phi, \chi), \quad (140)$$

niin

$$\sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{1}{2}} [D_{-10}^1 - D_{10}^1] \quad \text{ja} \quad (141)$$

$$\sin \theta \sin \phi = -i\sqrt{\frac{1}{2}} [D_{-10}^1 + D_{10}^1]. \quad (142)$$

Tällöin matriisieleментille $\langle \xi \nu JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi' \nu' J' M' K' \rangle$ saadaan

$$\begin{aligned} \langle \xi \nu JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | \xi' \nu' J' M' K' \rangle &= -\frac{1}{2} e_m f(t) \bar{\mu} \left[\sqrt{\frac{1}{2}} (\langle JMK | D_{-10}^1 | J' M' K' \rangle - \right. \\ &\quad \langle JMK | D_{10}^1 | J' M' K' \rangle) (e_x e^{i\omega t} + e_x^* e^{-i\omega t}) \\ &\quad - i\sqrt{\frac{1}{2}} (\langle JMK | D_{-10}^1 | J' M' K' \rangle + \\ &\quad \left. \langle JMK | D_{10}^1 | J' M' K' \rangle) (e_y e^{i\omega t} + e_y^* e^{-i\omega t}) \right], \quad (143) \end{aligned}$$

missä $\bar{\mu}$ on määritely luvussa 4.1.1 dipolimomentin matriisieleментiksi elektroni-
sessa kannassa. Matriisieleментit $\langle JMK | D_{qs}^1 | J' M' K' \rangle$ voidaan laskea, kuten lineaarisesti polaroidun sähkökentän tapauksessa, 3- j symbolien avulla. Valintasäännöiksi saadaan $J' = J \pm 1$ ja $K' = K$, kuten lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa, mutta koska operaattorin \hat{J}_z kvanttiluvut M eivät säily, $M' = M \pm 1$. Tämä nähdään kirjoittamalla matriisieleментit 3- j symbolien avulla,

$$\begin{aligned} \langle JMK | D_{\pm 10}^1 | J' M' K' \rangle &= (-1)^{K'+M'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & \pm 1 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ K & 0 & -K' \end{pmatrix}. \quad (144) \end{aligned}$$

Valintasäännöt seuraavat 3- j symbolien ominaisuuksista. Matriisieleментtien eksplisiittinen muoto saadaan esittämällä 3- j symbolit yhtälön [4]

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \\ &= \frac{(-1)^{j_1-j_2+m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \sqrt{\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_3+j_1-j_2)!(j_3+j_2-j_1)!(2j_3+1)}{(j_3+j_1+j_2+1)!}} \\ &\quad \times \sum_k \frac{(-1)^k \sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!}}{k!(j_1+j_2-j_3-k)!(j_1-m_1-k)!(j_2+m_2-k)!(j_3-j_2+m_1+k)!(j_3-j_1-m_2+k)!} \quad (145) \end{aligned}$$

avulla. Yhtälössä esiintyvä k on kokonaisluku ja voi saada vain arvoja, joilla jakajan kertomat pysyvät positiivisena.

4.2 Ei-resonantti linjautuminen

4.2.1 Lineaarisesti polaroitu sähkökenttä

Nyt $\hat{\epsilon}_\rho = \hat{\epsilon}_{\rho'}$ ja $\epsilon_\rho = \epsilon(t) = e_m f(t)$. Tällöin

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t)\alpha_{zz} = -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \sum_{k=X,Y,Z} \langle z|k\rangle\alpha_{kk}\langle k|z\rangle \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \left[\langle z|X\rangle\alpha_{XX}\langle X|z\rangle + \langle z|Y\rangle\alpha_{YY}\langle Y|z\rangle + \langle z|Z\rangle\alpha_{ZZ}\langle Z|z\rangle \right] \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \left[\sin^2\theta \cos^2\chi \cdot \alpha_{XX} + \sin^2\theta \sin^2\chi \cdot \alpha_{YY} + \cos^2\theta \cdot \alpha_{ZZ} \right] \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \left[\sin^2\theta(1 - \sin^2\chi) \cdot \alpha_{XX} + \sin^2\theta \sin^2\chi \cdot \alpha_{YY} + \cos^2\theta \cdot \alpha_{ZZ} \right] \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \left[(\alpha_{YY} - \alpha_{XX}) \sin^2\theta \sin^2\chi + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}) \cos^2\theta + \alpha_{XX} \right] \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t) \left[\alpha^{ZX} \cos^2\theta + \alpha^{YX} \sin^2\theta \sin^2\chi \right], \tag{146}
\end{aligned}$$

missä $\alpha^{kk'} = \alpha_{kk} - \alpha_{k'k'}$ ja kulmariippumatonta osaa (α_{XX}) ei huomioida. Tästä huomataan, ettei lineaarisesti polaroitu kenttä kykene linjaamaan molekyyliä kaikkien kolmen Eulerin kulman suhteen, kulman ϕ suhteen molekyyli on vapaa pyörimään. Tästä syystä kenttä ei kykene luomaan aaltopakettia M -tiloista, joka säilyy hyvänä kvanttilukuna.

Symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksessa

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t)(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2\theta \\
&= -\frac{1}{4}\epsilon^2(t)\Delta\alpha \cos^2\theta, \tag{147}
\end{aligned}$$

missä $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Johtuen molekyylien sylinterisymmetriasta, ei vuorovaikutus-termi ole riippuvainen kulmasta χ . Tästä johtuen operaattorin \hat{J}_Z kvanttiluku K säilyy. Pallosymmetriselle hyrrälle vuorovaikutus-termi on nolla, joten linjautumista ei tapahdu. Epäsymmetriselle hyrrälle edellämäinittuja rajoituksia ei ole, joten tämä linjautuu kahden Eulerin kulman suhteen, jolloin muodostuu superpositio J ja K tiloista.

Tarkasteltavana on siis matriisielementit

$$\langle n | \cos^2\theta | n' \rangle \tag{148}$$

$$\langle n | \sin^2\theta \sin^2\chi | n' \rangle, \tag{149}$$

missä n pitää sisällään kvanttiluvut J , K ja M symmetrisen hyrrän tapauksessa, ja kvanttiluvut J , τ ja M epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa. Matriisielementit voidaan laskea, kun esitetään $\cos^2\theta$ ja $\sin^2\theta \sin^2\chi$ rotaatiomatriiseina D_{MK}^J , ja muun-

netaan matriisielementit, jotka ovat muotoa $\langle n|D_{qs}^k|n'\rangle$, 3- j symboleiksi:

$$\begin{aligned} \langle JMK|D_{qs}^k|J'MK'\rangle &= (-1)^{K'+M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ M & q & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ K & s & -K' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (150)$$

Edellä on otettu huomioon, että kvanttiluku M säilyy.

Tarkastelemalla taulukoituja rotaatiomatriisien muotoja [4], huomataan välittömästi, että

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3}(2D_{00}^2 + 1). \quad (151)$$

Matriisielementin $\langle n|\sin^2 \theta \sin^2 \chi|n'\rangle$ laskemiseksi käytetään hyväksi relaatiota [22]

$$\begin{aligned} e^{i2\chi} + e^{-i2\chi} &= 2 \cos 2\chi = 2(1 - 2 \sin^2 \chi) \\ \rightarrow \sin^2 \chi &= \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(e^{i2\chi} + e^{-i2\chi}). \end{aligned} \quad (152)$$

Palloharmonisten funktioiden $Y_{2,2}$ ja $Y_{2,-2}$ summan

$$Y_{2,2}(\theta, \chi) + Y_{2,-2}(\theta, \chi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta (e^{i2\chi} + e^{-i2\chi}) \quad (153)$$

avulla $\sin^2 \theta \sin^2 \chi$ kirjoitetaan muodossa

$$\begin{aligned} Y_{2,2} + Y_{2,-2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} 2(\sin^2 \theta - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \chi) \\ &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (1 - \cos^2 \theta - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \chi) \\ &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \left(\frac{2}{3}(1 - D_{00}^2) - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \chi \right). \end{aligned} \quad (154)$$

Koska

$$Y_{L,-M}(\theta, \chi) = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} D_{0M}^L, \quad (155)$$

niin

$$\sin^2 \theta \sin^2 \chi = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} D_{00}^2 - \sqrt{\frac{1}{6}} (D_{0-2}^2 + D_{02}^2). \quad (156)$$

Epäsymmetrisen hyrrän ominaiskanta $|J\tau M\rangle$ esitetään symmetrisen hyrrän ominaiskannassa yhtälön 80 avulla, jolloin

$$\langle J\tau M|\hat{H}_{\text{ind}}|J'\tau' M\rangle = \sum_{KK'} a_{J\tau}^K a_{J'\tau'}^{K'} \langle JMK|\hat{H}_{\text{ind}}|J'MK'\rangle, \quad (157)$$

ja

$$\begin{aligned} \langle JMK|\hat{H}_{\text{ind}}|J'MK'\rangle &= -\frac{1}{4} \epsilon^2(t) \times \left[\frac{\alpha^{ZX} + \alpha^{ZY}}{3} \langle JMK|D_{00}^2|J'MK'\rangle \delta_{KK'} \right. \\ &\left. - \frac{\alpha^{YX}}{\sqrt{6}} \langle JMK|D_{0-2}^2 + D_{02}^2|J'MK'\rangle \right], \end{aligned} \quad (158)$$

missä on käytetty tietoa, että D_{00}^2 ei kytke K -tiloja. 3- j symbolien avulla ilmaistuna matriisielementit ovat

$$\begin{aligned} \langle JMK | D_{00}^2 | J'MK' \rangle &= (-1)^{K'+M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ K & 0 & -K' \end{pmatrix} \quad \text{ja} \end{aligned} \quad (159)$$

$$\begin{aligned} \langle JMK | D_{0\pm 2}^2 | J'MK' \rangle &= (-1)^{K'+M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ K & \pm 2 & -K' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (160)$$

Valintasäännöt $J' = J, J \pm 2$ ja $K' = K, K \pm 2$ seuraavat 3- j symbolien ominaisuuksista.

Symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksessa yhtälö 158 redusoituu muotoon

$$\langle JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | J'MK' \rangle = -\frac{1}{4} \epsilon^2(t) \frac{2\Delta\alpha}{3} \langle JMK | D_{00}^2 | J'MK \rangle \delta_{KK'}. \quad (161)$$

4.2.2 Klassinen raja – Analyttinen malli

Tarkastelemalla symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksista suuren J :n arvolla, huomataan, että matriisielementti $\langle JMK | D_{00}^2 | J'MK \rangle$ saa arvon $3/8$, joten

$$\langle JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | J'MK' \rangle = -\frac{1}{16} \epsilon^2(t) \Delta\alpha. \quad (162)$$

Epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa matriisielementtien

$\langle JMK | D_{0-2}^2 | J'MK' \rangle$ ja $\langle JMK | D_{02}^2 | J'MK' \rangle$ arvo klassisella rajalla on $\frac{\sqrt{3/2}}{8}$, jolloin

$$\langle JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | J'MK' \rangle = -\frac{1}{16} \epsilon^2(t) \alpha^{ZY}, \quad (163)$$

eli vuorovaikutustermi on samaa muotoa kuin symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksessa.

Määrittelemällä Rabikytkeä $\Omega_R \equiv \frac{1}{16\hbar} \epsilon_m^2 \Delta\alpha$ (epäsymmetriselle $\Delta\alpha \leftrightarrow \alpha^{ZY}$), joka ei-resonantissa tapauksessa kytkee saman elektronisen tilan ominaistilat keskenään, saadaan differentiaaliyhtälöksi

$$i\dot{F}^J(t) = \frac{E^{JK}}{\hbar} - [f(t)]^2 \Omega_R \sum_{J'=J-2}^{J+2} F^{J'}, \quad (164)$$

missä E^{JK} on symmetrisen hyrrän ominaisenergia. Linearisella molekyyllillä energia riippuu vain kvanttiluvusta J . Nyt rotaatioeksitaation maksimille J_{max} saadaan

$$J_{\text{max}} \approx \sqrt{\frac{\Omega_R}{B_e}} = \sqrt{\frac{e_m^2 \Delta\alpha}{16\hbar B_e}}. \quad (165)$$

Amplitudien eksplisiittinen muoto saadaan kuten lähiresonantissa tapauksessa (ks. luku 4.1.1), kunhan tehdään muunnokset $j = J/2$ ja $A_j = e^{i\zeta} F_j^0$, jolloin [21]

$$F_j^0 = e^{-i(\zeta + \pi J/4)} \frac{J+2}{2\zeta} J_{J/2+1}(2\zeta), \quad (166)$$

missä J_n on n :nnen kertaluvun Besselin funktio ja ζ kuten yhtälössä 129, kun asetetaan $f(t') \rightarrow [f(t')]^2$ ja Rabikytkentä saa vain eri arvon. Täten lähiresonantin tapauksen liikeyhtälö amplitudeille $F(t)$ (sisältää dynamiikan) voidaan muuntaa ei-resonantin tapauksen liikeyhtälöksi, joten sama tarkastelu kuin lähiresonantissa linjautumisessa pätee myös ei-resonantissa tapauksessa; rotaatioeksitaatiota rajoittaa lyhyen pulssin ($\tau^2 \Omega_R \ll B_e^{-1}$) tapauksessa pulssin kesto ja kytkennän voimakkuus, pitkän pulssin ($\tau^2 \Omega_R \gg B_e^{-1}$) tapauksessa kytkennän voimakkuuden ja resonanssin puuttumisen keskinäinen suhde.

Ei-resonantin linjautumisen tapauksessa rotaatioeksitaation suuruus riippuu amplitudista e_m , kun taas lähiresonantissa tapauksessa tämä on verrannollinen $\sqrt{e_m}$. Vastaavasti Rabikytkentä on verrannollinen sähkökentän amplitudin neliöön e_m^2 , erona lähiresonanttiin tapaukseen, jossa tämä on verrannollinen e_m . Tästä johtuen tarvitaan suurempi intensiteetti, jotta linjautuminen käyttäytyisi kuten lähiresonantissa tapauksessa. Tämä johtuu siitä, että ei-resonantti linjautuminen on ns. kaksifotoniprosessi, kuten esimerkiksi Raman-sironta. Aaltopaketti muodostuu Raman-tyyppisten $\Delta J = 0, \pm 2$ siirtymien johdosta, systeemin säilyessä alkuperäisellä vibraatiotilalla. Tämä on huomattava ero lähiresonanttiin linjautumiseen, missä aaltopaketti muodostuu kahdelle elektroniselle tilalle.

4.2.3 Elliptisesti polaroitu sähkökenttä

Tarkastellaan aluksi yleistä elliptisesti polaroitua kenttää, ja esitetään erikoistapauksena ympyräpolaroitu kenttä. Aloitetaan Hamiltonin operaattorista

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{1}{4} \sum_{\rho\rho'} \hat{\epsilon}_\rho \alpha_{\rho\rho'} \hat{\epsilon}_{\rho'}^* \\ &= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} [e_x(\alpha_{xx} e_x^* + \alpha_{xy} e_y^*) + e_y(\alpha_{yx} e_x^* + \alpha_{yy} e_y^*)]. \end{aligned} \quad (167)$$

Yhtälön 111 mukaisesti avaruuskoordinaatistossa oleva polaroituvuustensori muunnetaan molekyylin koordinaatistoon, jolloin Hamiltonin operaattori

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[\sum_{kk} \langle x|k\rangle \alpha_{kk} \langle k|x\rangle |e_x|^2 + \sum_{kk} \langle x|k\rangle \alpha_{kk} \langle k|y\rangle e_x e_y^* \right. \\
&\quad \left. + \sum_{kk} \langle y|k\rangle \alpha_{kk} \langle k|x\rangle e_y e_x^* + \sum_{kk} \langle y|k\rangle \alpha_{kk} \langle k|y\rangle |e_y|^2 \right] \\
&= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[\{ \langle x|X\rangle \alpha_{XX} \langle X|x\rangle + \langle x|Y\rangle \alpha_{YY} \langle Y|x\rangle + \langle x|Z\rangle \alpha_{ZZ} \langle Z|x\rangle \} |e_x|^2 \right. \\
&\quad \left. + \{ e_x e_y^* + e_y e_x^* \} \{ \langle x|X\rangle \alpha_{XX} \langle X|y\rangle + \langle x|Y\rangle \alpha_{YY} \langle Y|y\rangle + \langle x|Z\rangle \alpha_{ZZ} \langle Z|y\rangle \} \right. \\
&\quad \left. + \{ \langle y|X\rangle \alpha_{XX} \langle X|y\rangle + \langle y|Y\rangle \alpha_{YY} \langle Y|y\rangle + \langle y|Z\rangle \alpha_{ZZ} \langle Z|y\rangle \} |e_y|^2 \right] \\
&= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[\alpha_{XX} \{ |\langle x|X\rangle|^2 |e_x|^2 + (e_x e_y^* + e_y e_x^*) \langle x|X\rangle \langle X|y\rangle + |\langle y|X\rangle|^2 |e_y|^2 \} \right. \\
&\quad \left. + \alpha_{YY} \{ |\langle x|Y\rangle|^2 |e_x|^2 + (e_x e_y^* + e_y e_x^*) \langle x|Y\rangle \langle Y|y\rangle + |\langle y|Y\rangle|^2 |e_y|^2 \} \right. \\
&\quad \left. + \alpha_{ZZ} \{ |\langle x|Z\rangle|^2 |e_x|^2 + (e_x e_y^* + e_y e_x^*) \langle x|Z\rangle \langle Z|y\rangle + |\langle y|Z\rangle|^2 |e_y|^2 \} \right] \\
&= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[\alpha_{XX} |\langle x|X\rangle e_x + \langle y|X\rangle e_y|^2 + \alpha_{YY} |\langle x|Y\rangle e_x + \langle y|Y\rangle e_y|^2 \right. \\
&\quad \left. + \alpha_{ZZ} |\langle x|Z\rangle e_x + \langle y|Z\rangle e_y|^2 \right]. \tag{168}
\end{aligned}$$

Johdetaan aluksi tapaus, jossa kenttä on ympyräpolaroitu, jolloin $e_x = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ja $e_y = \mp \frac{i}{\sqrt{2}}$. Tällöin termi

$$e_x e_y^* + e_y e_x^* = \frac{1}{2} (\mp i + (\mp i)^*) = \frac{1}{2} (\mp i + (\pm i)) = 0, \tag{169}$$

joten

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha_{XX} (\langle x|X\rangle^2 + \langle y|X\rangle^2) + \alpha_{YY} (\langle x|Y\rangle^2 + \langle y|Y\rangle^2) \right. \\
&\quad \left. + \alpha_{ZZ} (\langle x|Z\rangle^2 + \langle y|Z\rangle^2) \right]. \tag{170}
\end{aligned}$$

Matriisielementit $\langle g|F\rangle$ luetaan yhtälöstä 13, ja suoraviivaisella laskemisella saadaan

$$\hat{H}_{\text{ind}} = -\frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \sin^2 \theta + \alpha^{YX} (\cos^2 \theta \sin^2 \chi + \cos^2 \chi) \right], \tag{171}$$

tai

$$\hat{H}_{\text{ind}} = \frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \cos^2 \theta + \alpha^{YX} \sin^2 \theta \sin^2 \chi \right]. \tag{172}$$

Edellä on hylätty kaikki kulmista θ , ϕ , χ riippumattomat termit. Jos verrataan saatua tulosta lineaarisesti polaroidun kentän tapaukseen, huomataan, että tämä eroaa tekijällä $-\frac{1}{2}$. Miinusmerkki johtuu polarisaatiotason valinnasta xy -tasoksi, puolikas taas siitä, että kenttä oskilloi kahden ortogonaalisen akselin suunnassa. Lineaarisen tai ympyräpolaroidun kentän tapauksessa potentiaali on riippumaton kulmasta ϕ , joten \hat{J} :n projektio avaruuskoordinaatiston z -akselille säilyy.

Palataan elliptiseen tapaukseen, jossa e_x :n ja e_y :n arvot ovat tuntemattomia. Määrittelemällä avaruuskoordinaatisto uudelleen, voidaan asettaa $\zeta = 0$ (ks. yhtälö 43). Tällöin termi $e_x e_y^* + e_x^* e_y = 0$. Kun yhtälöä 168 muokataan hieman, niin saadaan [12]

$$\hat{H}_{\text{ind}} = -\frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \{ (|e_x|^2 - |e_y|^2) \langle x|Z \rangle^2 + |e_y|^2 \sin^2 \theta \} \right. \\ \left. + \alpha^{YX} \{ (|e_x|^2 - |e_y|^2) \langle x|Y \rangle^2 + |e_y|^2 (\cos^2 \chi + \cos^2 \theta \sin^2 \chi) \} \right]. \quad (173)$$

Huomataan, että verrattuna ympyräpolaroituun kenttään, elliptisesti polaroitu kenttä lisää tekijän, joka on verrannollinen $|e_x|^2 - |e_y|^2$, jokaiseen yhtälön 171 termiin. Nämä termit rikkovat molekyylin sylinterisymmetrian ja aiheuttavat polaroituvimman akselin linjautumisen. Sylinterisymmetrian rikkoontuminen juontaa siitä, että vuorovaikutus on nyt verrannollinen kulmaan ϕ .

Symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksessa vuorovaikutustermi redusoituu muotoon

$$\hat{H}_{\text{ind}} = -\frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \{ (|e_x|^2 - |e_y|^2) \langle x|Z \rangle^2 + |e_y|^2 \sin^2 \theta \} \right], \quad (174)$$

joten riippuvuus kulmasta χ häviää, kuten lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa, mutta toisaalta kulman ϕ suhteen linjautuminen on mahdollista. On ilmeistä, että elliptisesti polaroitu kenttä linjaa epäsymmetrisen hyrrän kaikkien kulmien suhteen, ja kulmien θ sekä ϕ suhteen symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin. Ympyräpolaroitu kenttä puolestaan ei kykene linjaamaan molekyyliä kulman ϕ suhteen, koska kenttä säilyttää systeemin sylinterisymmetrian. Tästä johtuen linjaaminen on suoritettava elliptisesti polaroidulla kentällä käyttäen epäsymmetristä hyrrää mikäli halutaan kontrolloida molekyylin pyörimistä kaikkien Eulerin kulmien suhteen.

Linjautumisen dynamiikkaa tarkastellaan esittämällä \hat{H}_{ind} rotaatiomatriisien D_{MK}^J avulla. Symmetriselle hyrrälle ja lineaariselle molekyyllille vuorovaikutustermi on

$$\hat{H}_{\text{ind}} = \frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \{ (|e_x|^2 - |e_y|^2) \left[\frac{1}{3} D_{00}^2 - \frac{1}{\sqrt{6}} (D_{-20}^2 + D_{20}^2) \right] + |e_y|^2 \frac{2}{3} D_{00}^2 \right] \right. \\ = \frac{\epsilon^2(t)}{8} \left[\alpha^{ZX} \{ |e_x|^2 \left[\frac{1}{3} D_{00}^2 - \frac{1}{\sqrt{6}} (D_{-20}^2 + D_{20}^2) \right] \right. \\ \left. + |e_y|^2 \left[\frac{1}{3} D_{00}^2 + \frac{1}{\sqrt{6}} (D_{-20}^2 + D_{20}^2) \right] \} \right]. \quad (175)$$

Tarkastelemalla matriisielementtejä $\langle JMK | \hat{H}_{\text{ind}} | J'M'K' \rangle$ 3- j symbolien avulla nähdään, että valintasäännöt ovat $|J - 2| \leq J' \leq J + 2$ ja $M' = M, M \pm 2$. Epäsym-

metrisen hyrrän tapauksessa [12]

$$\hat{H}_{\text{ind}} = -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[|e_x|^2 \left\{ \left[-\frac{1}{6} D_{00}^2 + \frac{1}{2\sqrt{6}} (D_{20}^2 + D_{-20}^2) \right] (\alpha^{ZX} - \alpha^{YX}) \right. \right. \quad (176)$$

$$\begin{aligned} &+ \left. \left[-\frac{1}{4} (D_{22}^2 + D_{-22}^2 + D_{2-2}^2 + D_{-2-2}^2) + \frac{1}{2\sqrt{6}} (D_{02}^2 + D_{0-2}^2) \right] \alpha^{YX} \right\} \\ &+ |e_y|^2 \left\{ \left[-\frac{1}{6} D_{00}^2 - \frac{1}{2\sqrt{6}} (D_{20}^2 + D_{-20}^2) \right] (\alpha^{ZX} - \alpha^{YX}) \right. \\ &+ \left. \left[\frac{1}{4} (D_{22}^2 + D_{-22}^2 + D_{2-2}^2 + D_{-2-2}^2) + \frac{1}{2\sqrt{6}} (D_{02}^2 + D_{0-2}^2) \right] \alpha^{YX} \right\} \Big], \quad (177) \end{aligned}$$

ja valintasäännöt ovat $|J - 2| \leq J' \leq J + 2$, $M' = M$, $M \pm 2$ ja $K' = K$, $K \pm 2$.

Ympyräpolaroidulle kentälle $|e_x|^2 = 1/2 = |e_y|^2$, joten

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ind}} &= -\frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[-\frac{1}{3} D_{00}^2 (\alpha^{ZX} - \alpha^{YX}) + \frac{1}{\sqrt{6}} (D_{02}^2 + D_{0-2}^2) \alpha^{YX} \right] \\ &= \frac{\epsilon^2(t)}{4} \left[\frac{1}{3} D_{00}^2 (\alpha^{ZX} - \alpha^{YX}) - \frac{1}{\sqrt{6}} (D_{02}^2 + D_{0-2}^2) \alpha^{YX} \right]. \quad (178) \end{aligned}$$

Valintasäännöt ovat $|J - 2| \leq J' \leq J + 2$ symmetrisen hyrrän ja lineaarisen molekyylin tapauksessa, epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa on lisäksi voimassa valintasääntö $K' = K$, $K \pm 2$.

5 Linjautumisen suuruuden määrittäminen

5.1 Linearisesti polaroitu kenttä

Yleisin kokeellisesti tai numeerisesti määritettävä suure, joka kuvaa linjautumisen suuruutta, on $\cos^2 \theta$:n odotusarvo. Epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa määritetään lisäksi odotusarvo $\cos^2 \chi$. Symmetrisen hyrrän ominaiskannassa odotusarvo on

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2 \theta | \Psi(t) \rangle = \sum_{JMKJ'} F^{J'MK^*}(t) F^{JMK}(t) \langle J'MK | \cos^2 \theta | JMK \rangle, \quad (179)$$

missä vaihetermi on sisälletty amplitudiin F^J . Ominaistilat $|JMK\rangle$ ovat, kuten aiemmin on jo mainittu, Wignerin rotaatiomatriiseja. Lineaarisen molekyylin tapauksessa ominaisfunktiot ovat palloharmonisia funktioita, mikäli $\Omega = 0$. Epäsymmetrisen hyrrän ominaiskannassa vastaava odotusarvo on

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2 \theta | \Psi(t) \rangle = \sum_{JM\tau J'} F^{J'\tau M^*}(t) F^{J\tau M}(t) \langle J'\tau M | \cos^2 \theta | J\tau M \rangle, \quad (180)$$

joka kuitenkin esitetään normaalisti symmetrisen hyrrän ominaiskannassa:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_K \sum_{JM\tau J'} F^{J'MK^*}(t) F^{JMK}(t) a_{J'\tau}^K a_{J\tau}^K \langle J'MK | \cos^2 \theta | JMK \rangle. \quad (181)$$

Tämän lisäksi tarvitaan odotusarvo

$$\langle \cos^2 \chi \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2 \chi | \Psi(t) \rangle = \sum_{JM\tau J'\tau'} F^{J'\tau' M^*}(t) F^{J\tau M}(t) \langle J'\tau' M | \cos^2 \chi | J\tau M \rangle, \quad (182)$$

joka on kannassa $|JMK\rangle$ muotoa

$$\langle \cos^2 \chi \rangle(t) = \sum_{KK'} \sum_{JM\tau J'\tau'} F^{J'\tau' M^*}(t) F^{J\tau M}(t) a_{J'\tau'}^{K'} a_{J\tau}^K \langle J'MK' | \cos^2 \chi | JMK \rangle. \quad (183)$$

Symmetriselle hyrrälle ja lineaariselle molekyyllille rotaatioeksitaation suuruutta lasketaan odotusarvon

$$\langle \hat{J}^2 \rangle(t) = \langle \Psi(t) | J^2 | \Psi(t) \rangle = \hbar^2 \sum_J |F^n(t)|^2 J(J+1) \quad (184)$$

avulla. Merkintä n sisältää kyseisen molekyylin kannalta olennaiset kvanttiluvut. Epäsymmetriselle hyrrälle tämä on muotoa

$$\langle \hat{J}^2 \rangle(t) = \langle \Psi(t) | J^2 | \Psi(t) \rangle = \hbar^2 \sum_{J\tau\tau'} F^{J'M\tau'^*}(t) F^{J\tau M}(t) \sum_K a_{J'\tau'}^K a_{J\tau}^K J(J+1) \quad (185)$$

Epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa lasketaan numeerisesti myös operaattorin \hat{J}_Z odotusarvo

$$\begin{aligned}\langle \hat{J}_Z^2 \rangle(t) &= \langle \Psi(t) | J_Z^2 | \Psi(t) \rangle = \sum_{J\tau J'\tau'} F^{JM\tau*} F^{J'M\tau'} \sum_{KK'} a_{J\tau}^K a_{J'\tau'}^{K'} \hbar^2 K^2 \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \\ &= \hbar^2 \sum_{J\tau J'\tau'} F^{J\tau M*}(t) F^{J'\tau' M}(t) \sum_K a_{J\tau}^K a_{J'\tau'}^K K^2, \end{aligned} \quad (186)$$

joka kuvaa pyörimismääräoperaattorin \hat{J} projektion suuruutta hyrrän akselilla. Edellä epäsymmetrisen hyrrän ominaistilat on esitetty symmetrisen hyrrän ominaistiloilla käyttäen yhtälöä 80.

5.2 Elliptisesti polaroitu kenttä

Linjautumisen suuruutta arvioidaan normaalisti odotusarvoilla

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \theta \rangle(t) &= \sum_{JMKJ'} F^{J'MK*}(t) F^{JMK}(t) \langle J'MK | \cos^2 \theta | JMK \rangle \\ \langle \cos^2 \phi \rangle(t) &= \sum_{JMKJ'M'} F^{J'M'K*}(t) F^{JMK}(t) \langle J'M'K | \cos^2 \phi | JMK \rangle \\ \langle \cos^2 \chi \rangle(t) &= \sum_{JMKJ'K'} F^{J'MK'*}(t) F^{JMK}(t) \langle J'MK' | \cos^2 \chi | JMK \rangle, \end{aligned} \quad (187)$$

ja rotaatioeksitaation suuruus mitataan kuten lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa. Pyörimismääräoperaattorin \hat{J} projektion suuruutta kentän z-akselille mitataan puolestaan odotusarvolla

$$\langle \hat{J}_z^2 \rangle(t) = \hbar^2 \sum_{JMK} |F^{JMK}(t)|^2 M^2, \quad (188)$$

ja kokonaispyörimismääräoperaattorin projektion suuruutta molekyylin symmetria-akselille kuvaa puolestaan odotusarvo

$$\langle \hat{J}_Z^2 \rangle(t) = \hbar^2 \sum_{JMK} |F^{JMK}(t)|^2 K^2. \quad (189)$$

Epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa ominaistilat esitetään symmetrisen hyrrän ominaistilojen avulla, kuten lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa.

5.3 Lämpötilan vaikutus – Linjautuminen ja Boltzmannin jakauma

Edellä on tarkasteltu yksittäistä molekyyliä ja tämän vuorovaikutusta sähkökentän kanssa. Tämä tarkoittaa tilannetta, jossa lähtötila on ns. puhdas tila eli tämä koostuu tietyistä kenttävapaaan Hamiltonin ominaistilasta. Suoraviivainen yleistys on koelma molekyyliä, joiden linjautumista tarkastellaan Boltzmannin jakauman avulla. Tällöin linjautumista kuvaavat odotusarvot tulevat lämpötilariippuvaiseksi, mikä on realistisempi kuvaus linjautumisen dynamiikasta, ja tarkastelu vastaa paremmin mittaustapahtumaa. Nyt lähtötila on ns. sekoitettu tila, joka koostuu useammasta kenttävapaaan Hamiltonin ominaistilasta.

Lämpötilasta riippuvat odotusarvot lasketaan puhtaiden tilojen avulla, parametrinä on rotaatiolämpötila T_{rot} . Yleiselle operaattorin \hat{A} lämpötilariippuvalle odotusarvolle pätee

$$\langle A_T \rangle(t) = \sum_{n_i} \omega_{n_i}(T_{\text{rot}}) \langle A \rangle_{n_i}(t), \quad (190)$$

missä A_T alaindeksi viittaa lämpötilaan T_{rot} . Usein lämpötilakeskiarvoa merkitään kaksoissulkeilla, esimerkiksi

$$\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle(t) = \sum_{n_i} \omega_{n_i}(T_{\text{rot}}) \langle \cos^2 \theta \rangle_{n_i}(t). \quad (191)$$

Edellä $\omega_{n_i}(T_{\text{rot}})$:t ovat normalisoituja painokertoimia. ω_{n_i} koostuu Boltzmannin tekijästä:

$$\omega_{n_i}(T_{\text{rot}}) = \frac{e^{-\frac{E^{n_i}}{kT_{\text{rot}}}}}{Q_{\text{rot}}}, \quad (192)$$

missä E^{n_i} on molekyylin rotaatioenergia, Q_{rot} on rotaatiopartitiofunktio. Molekyyleillä, joiden symmetriaryhmä on $D_{\infty h}$, täytyy huomioida ydinspinstatistiikka, jonka mukaan rotaatiotilat saavat eri painokertoimen riippuen molekyylin atomien ydinspineistä. Molekyylin rotaatioaaltofunktion symmetrisyys aiheuttaa sen, että J voi saada joko parillisia tai parittomia arvoja [16].

Lineariselle molekyyllille partitiofunktio on [17]

$$Q_{\text{rot}} = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{E^{n_i}}{kT_{\text{rot}}}}, \quad (193)$$

missä tekijä $2J + 1$ huomioi M -tiloista muodostuvan degeneraation. Symmetrisen hyrrän tapauksessa joudutaan huomioimaan myös K -tilojen vaikutus. Rotaatioenergia E^{n_i} on lineaarisen molekyylin tapauksessa kvanttiluvun J funktio ja symmetrisen hyrrän tapauksessa lisäksi kvanttiluvun K funktio. Merkitään nyt $E^{n_i} = E_{\text{rot}}$.

Lämpötilan populoima maksimi J :n arvo lasketaan rotaatiotilojen Boltzmannin jakauman

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(2J+1)}{Q_{\text{rot}}} e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{kT_{\text{rot}}}} \quad (194)$$

maksimiarvolla, eli kun $d(N_J/N)/dJ = 0$. Derivoimalla edellistä yhtälöä ja ratkaisemalla J_{max} , saadaan lineaarisen molekyylin tapauksessa ($E_{\text{rot}} = hBJ(J+1)$)

$$J_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2kT}{hB}} - 1 \right]. \quad (195)$$

Esimerkiksi, kun $T = 7$ K, $J_{\text{max}} \approx 1$, lähtötiloiksi voidaan ottaa tilat $J = 0 - 3$.

6 Linjautumisen numeerinen ratkaisu

Aikaisemmin kuvattu analyttinen malli ei tarjoa sovellusten kannalta riittävän tarkkaa kuvausta linjautumisesta, ja siksi ajasta riippuvaa Schrödingerin yhtälöä ratkaistaan numeerisesti. Lähtökohdiana on se, että matriisielementit $\langle n | \hat{H}_{\text{ind}} | n' \rangle$ tiedetään, oli kyseessä mikä tahansa molekyyli, polarisaatio tai kentän taajuus. Nämä lasketaan 3-j symbolien avulla ja tallennetaan matriisina, kun kanta on tiedossa. Kannan valintaan on monia vaihtoehtoja. Usein valitaan symmetrisen hyrrän kanta vaikka kyseessä olisi epäsymmetrinen hyrrä, sillä epäsymmetrinen kanta voidaan muuntaa symmetriseksi unitaarisella muunnoksella. Joskus valitaan kuitenkin pulssin keston ajaksi symmetrinen kanta, ja pulssin mentyä käytetään epäsymmetristä kantaa. Lineaarisen molekyylin tapauksessa rotaatioaaltofunktiot redusoituvat palloharmoisiksi funktioiksi $Y_{JM}(\theta, \phi)$, erikoistapauksena ovat lineaariset molekyylit, joilla elektroninen pyörimismäärä on nolasta poikkeava (ks. luku 2.4). Tällöin kantana on $|J\Omega M\rangle$, missä kvanttilukua Ω rajoittaa molekyylin elektroninen pyörimismäärä, ei kokonaispyörimismäärä J (ks. luku 2.4.3) [16]. Kannan koko täytyy valita siten, että aaltopaketin J_{max} ei ylitä, kääntöpuolena on laskuajan kasvaminen kannan koon mukaan. Tämä valinta on heuristinen, eli ei ole olemassa yhtä ja ainutta oikeaa tapaa valita kannan koko.

Kannan valinnan jälkeen tarkastelu siirtyy Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseen. Kuten luvuissa 4.1 ja 4.2 on esitetty, Schrödingerin yhtälöstä saadaan amplitudeille kytketty 1. kertaluvun differentiaaliyhtälö. Nämä ratkaistaan esimerkiksi Runge-Kuttan menetelmällä, tässä ja seuraavissa luvuissa keskitytään ainoastaan ei-resonanttiin linjautumiseen. Jos tarkastelu koskee tilannetta, jossa lämpötila on 0 K, niin lähtötilana on $\{J_i = 0, M_i = 0\}$. Lineaarisen kentän tapauksessa kvanttiluku M säilyy, joten dynamiikkaa laskettaessa vain tilat, joilla $M = 0$ tulevat mukaan superpositioon. Symmetrisellä hyrrällä myös kvanttiluku K säilyy, joten vain tilat, joille $K = 0$, otetaan huomioon. Lämpötilan ollessa suurempaa kuin nolla, valitaan yhtälön 195 avustuksella lähtötilojen joukko $\{J_i\}$, huomioiden lisäksi kaikki mahdolliset M - ja K -tilat. Lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa M - ja K -tila ei kuitenkaan muutu symmetriselle hyrrälle ja lineaariselle molekyylille lähtötilasta riippumatta.

Ei-resonantin linjautumisen numeerisessa laskennassa käytetään usein dimensiottomia muuttujia, jotka ovat samat elliptisesti ja lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa. Hamiltonin operaattori saa nyt muodon [12]

$$\bar{H} = \frac{\bar{I}H}{\hbar^2} = \sum_{k=X,Y,Z} \bar{B}_k \bar{J}_k^2 - \bar{\Omega}_R \sum_{\rho, \rho'=x,y,z} \hat{\epsilon}_\rho \bar{\alpha}_{\rho\rho'} \hat{\epsilon}_{\rho'} , \quad (196)$$

missä rotaatiovakio B_e , pyörimismääräoperaattorin komponentit J_k^2 , hitausmomen-

tin komponentit I_k sekä Rabikytkentä Ω_R on esitetty dimensiottomien muuttujien

$$\begin{aligned}\bar{B}_k &= \frac{\bar{I}}{2I_{kk}^e}, & \bar{I} &= \frac{1}{2}(I_{XX}^e + I_{YY}^e) \\ \bar{\alpha}_k &= \frac{\alpha_k}{\alpha} \\ \bar{J}_k^2 &= \frac{J_k^2}{\hbar^4} \\ \bar{\Omega}_R &= \frac{\bar{I}\alpha\epsilon^2(t)}{4\hbar^2},\end{aligned}\tag{197}$$

avulla, missä $\alpha = (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})/3$. Lisäksi määritellään dimensioton aika-muuttuja

$$\bar{t} = \frac{\hbar t}{\bar{I}}\tag{198}$$

ja lämpötila

$$\bar{T} = \frac{\bar{I}kT}{\hbar^2}.\tag{199}$$

Sähkökentän verhokäyrän $f(t)$ muoto valitaan laskuissa usein Gaussiseksi ja se jaetaan kahteen osaan [5],

$$\begin{aligned}f(t) &= e^{-(t/\tau_{\text{on}})^2}, & t &\leq 0 \\ &= e^{-(t/\tau_{\text{off}})^2}, & t &> 0,\end{aligned}\tag{200}$$

missä τ_{on} kuvaa pulssin päällekytkemisen nopeutta, ja τ_{off} puolestaan kentän katkaisuaikaa. Linjautumista on näiden muuttujien avulla mahdollista tarkastella adiabattisesta ei-adiabaattiseen. Mielenkiintoisen lisän tuo valinta, joka yhdistää adiabattisen kentän päälle kytkemisen ($\tau_{\text{on}} \gg \tau_{\text{rot}}$) ja ei-adiabaattisen nopean poiskytkennän ($\tau_{\text{off}} \ll \tau_{\text{rot}}$), jolloin verhokäyrä $f(t)$ on [21]

$$f(t) = \{1 + e^{-(t_0-t)/\tau_{\text{on}}} + e^{(t-t_0)/\tau_{\text{off}}}\}^{-1}.\tag{201}$$

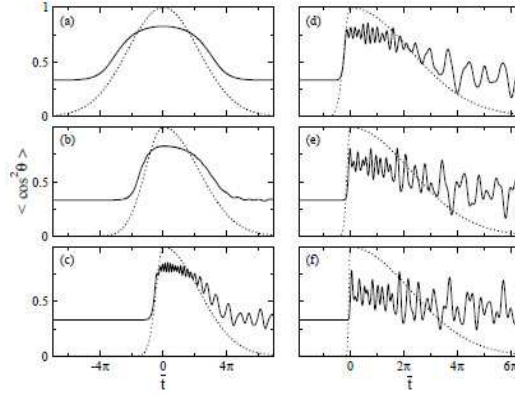
Adiabattinen päällekytkeminen mahdollistaa linjautumisen kasvamisen monotonisesti ajanhetkeen $t = t_0$, ja nopea poiskytkentä puolestaan linjautumisen pulssin jälkeen.

6.1 Pulssin keston vaikutus linjautumiseen – siirtymä adiabattisesta ei-adiabaattiseen

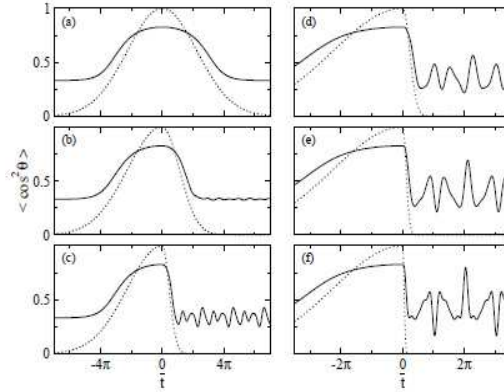
Tarkastellaan seuraavaksi lineaarisista molekyyliä lineaarisesti polaroidussa ei-resonantissa sähkökentässä, verhokäyrän muoto saadaan yhtälöstä 200. Siirtymä adiabattisesta vahvasti ei-adiabaattiseen suoritetaan vaihtamalla pulssin nousuaikaa τ_{on} ja katkaisuaikaa τ_{off} molekyylin pyörimisaikaan τ_{rot} nähden. Lämpötilakäyttäytymistä ei huomioida ja Rabikytkentä asetetaan vakioksi. Valitaan ensin katkaisuaika vakioksi ja varioidaan nousuaikaa pitkästä lyhyeen verrattuna pyörimisaikaan τ_{rot} . Kuvan

8 paneelista (a) nähdään hyvin, että adiabaattisessa tapauksessa ($\tau_{\text{on}} = 5\tau_{\text{rot}}$) linjautuminen kasvaa voimakkaasti pulssin aikana, mutta tämän mentyä linjautumisen suuruus palaa isotrooppiseen arvoonsa $1/3$. Pienennettäessä nousuaikaa viidestä $0,1$:een (pyörimisajan τ_{rot} yksiköissä) huomataan linjautumisessa oskillaatioita, jotka kuvastavat aaltopaketin komponenttien epävaiheistumista ja uudelleenvaiheistumista [paneelit (c) ja (d)]. Pulssin keston lyhentyessä J_{max} arvo riippuu enää pulssin kestosta ja liian nopealla pulssilla linjautuminen heikkenee [paneelit (e) ja (f)].

Kuva 9 havainnollistaa puolestaan katkaisuaajan vaikutusta linjautumiseen varioimalla τ_{off} :n arvoa muutamasta pyörimisaikayksiköstä murto-osaan tästä. Suhteen $\tau_{\text{off}}/\tau_{\text{rot}}$ pienentyessä kymmenesosaan ykkösestä, linjautuminen oskilloi pulssin jälkeen rotaatioajan τ_{rot} monikertoina [paneeli (f)].



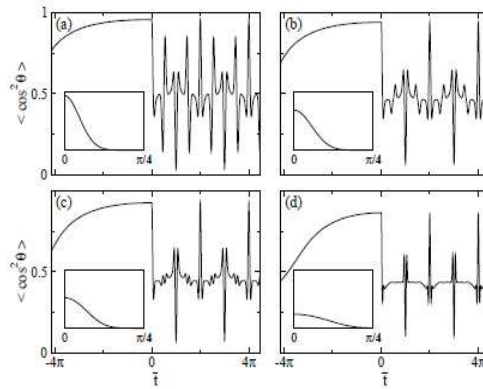
Kuva 8: Vaiheistumisen riippuvuus nousuajasta τ_{on} , kun Rabikyytkentä on 10^3 ja $\tau_{\text{off}} = 5$. (a) $\tau_{\text{on}} = 5$, (b) $\tau_{\text{on}} = 2.5$, (c) $\tau_{\text{on}} = 1$, (d) $\tau_{\text{on}} = 0.5$, (e) $\tau_{\text{on}} = 0.25$, (f) $\tau_{\text{on}} = 0.1$. Pistekäyrä kuvaa verhoikäyrää $f(t)$, joka on normalisoitu ykköseksi [5].



Kuva 9: Vaiheistumisen riippuvuus katkaisuaajasta τ_{off} , kun Rabikyytkentä $\bar{\Omega}_R$ on 10^3 ja $\tau_{\text{on}} = 5$. (a) $\tau_{\text{off}} = 5$, (b) $\tau_{\text{off}} = 2.5$, (c) $\tau_{\text{off}} = 1$, (d) $\tau_{\text{off}} = 0.5$, (e) $\tau_{\text{off}} = 0.25$, (f) $\tau_{\text{off}} = 0.1$. Pistekäyrä kuvaa verhoikäyrää $f(t)$, joka on normalisoitu ykköseksi [5].

Edellä oleva tarkastelu keskittyi linjautumiseen tilanteessa, jossa lähtötilana oli puhdas tila $\{J_i, M_i\}$. Realistisemmassa tilanteessa lämpötilan vaikutus joudutaan ottamaan huomioon, ja alkutila on sekoitettu tila. Johtuen nolasta eroavasta lämpötilasta, korkeammat J -tilat miehittyvät, joka kasvattaa entisestään resonanssin puuttumista. Koska adiabaattisen linjautumisen tapauksessa Rabikytkennän sekä rotaatioeksitaation keskinäinen suhde määrittää linjautumisen suuruuden, lämpötilan kasvattaminen johtaa tämän heikkenemiseen. Tämä nähdään kuvasta 10, jossa paneeleissa (a)-(d) tarkastellaan lämpötilan kasvattamisen vaikutusta aaltopaketin vaiheistumiseen. Selvästikin lämpötilan kasvattaminen pienentää linjautumisen arvoa hetkellä $t = 0$.

Nopean pulssin tapauksessa lämpötilan vaikutus on mielenkiintoisempi. Pulssin jälkeisen vaiheistumisrakenteen havaitaan yksinkertaistuvan lämpötilan kasvaessa, termisesti virittyneiden tilojen alkutilojen ei-koherentin summauksen vuoksi. Korkean lämpötilan tapauksessa havaittaisiin vaiheistumisen tapahtuvan pelkästään ajanhetkillä, jotka ovat pyörimisaajan τ_{rot} kokonaislukuja ja puolilukuja.



Kuva 10: Linjautuminen rotaatiolämpötilan \bar{T}_{rot} funktiona, kun Rabikytkentä $\bar{\Omega}_R = 10^3$, nousuaika adiabaattinen ($\tau_{\text{on}} = 5$), katkaisuaika ei-adiabaattinen ($\tau_{\text{off}} = 0.25$). (a) $\bar{T} = 0$, (b) $\bar{T} = 1$, (c) $\bar{T} = 2$, (d) $\bar{T} = 10$.

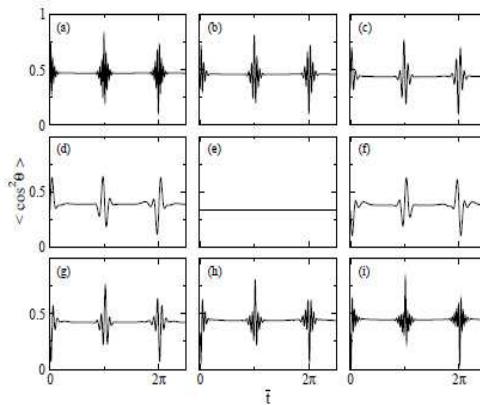
Todennäköisyysjakauman $|\Psi(t=0)|^2$ arvo lämpötilan keskiarvoistamassa tilanteessa näkyy pienemmissä kuvissa [5].

6.2 Molekyylin symmetrian vaikutus linjautumiseen

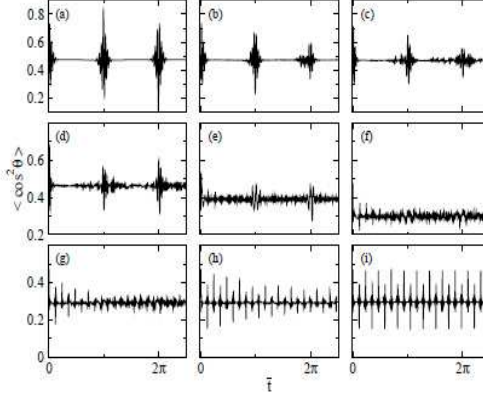
Edellisessä luvussa tarkasteltavana oli pulssin keston ja lämpötilan vaikutus lineaarisen molekyylin linjautumiseen lineaarisesti polaroidussa kentässä. Laajennetaan nyt käsittelyä symmetrisen hyrrän tapaukseen ja edelleen epäsymmetriseen hyrrään. Symmetrisen hyrrän tapauksessa muuttuvana suureena on kohtisuoraan ja samansuuntaisesti molekyylin akselia olevien hitausmomenttien suhde R_B . Kuvassa 11

suhde R_B muuttuu prolaatista [paneeli (a)], pallosymmetriseen [paneeli (e)] ja edelleen oblaatiksi [paneeli (i)].

Paneelin (a) tilanteessa $R_B = I_1/I_2 = 1/2$, vastaten äärimmäisen prolaattia hyrrää ja vaiheistumisen havaitaan olevan samankaltainen lineaarisen molekyylin kanssa, erona kuitenkin hienorakenne pyörimisajan τ_{rot} kohdalla. Hienorakenteen ymmärretään johtuvan yhtälön 77 toisesta termistä, joka kuvastaa mahdollisia pyörimismäärävektorin asentoja symmetria-akseliin nähden. R_B :n lähestyessä ykköstä, polaroituveduuden anisotropian ($\Delta\alpha$) pienenemisen takia vuorovaikutus heikkenee. Hitausmomenttien arvot lähestyvät toisiaan, jolloin yhtälön 77 toisen termin vaikutus pienenee. Tästä johtuen myös vaiheistumisen rakenteen havaitaan yksinkertaistuvan. Isotrooppisella rajalla vuorovaikutustermi menee nolnaan ja linjautuminen häviää [paneeli (e)]. Pienen R_B :n arvolla pohjaviiva lähestyy lineaarisen molekyylin arvoa $1/2$ ja arvoa $1/3$, kun R_B lähestyy ykköstä. Kasvatettaessa R_B :n arvoa entisestään, aaltopakettien komponentit vaiheistuvat ja pohjaviiva lähestyy arvoa $1/2$, paneelin (i) tilanne vastaa täysin oblaattia hyrrää ($R_B = 2$). Lineaarisen molekyylin ja symmetrisen hyrrän tapauksessa komponenttien vaiheistuminen on jaksollinen, epäsymmetrisen hyrrän tapauksessa tilanteen voisi olettaa olevan hyvin erilainen, johtuen tämän erikoisesta pyörimisestä (ks. luku 2.4.1). Kuvassa 12 linjautumista tarkastellaan asymmetrisen parametrin κ funktiona siten, että hitausmomenttitensorin jälki pysyy vakiona. Tarkastelu on yleinen, paneelissa (b) κ :n arvo $-0,965$ on kuitenkin valittu vastaamaan jodibentseeniä. Vaiheistumisen havaitaan muuttuvan herkästi asymmetrisen parametrin vaihtuessa prolaatista ($\kappa = -1$) oblaattiin ($\kappa = 1$) läpi voimakkaasti epäsymmetrisen hyrrän ($\kappa = 0$).



Kuva 11: Vaiheistuminen symmetriselle hyrrälle, kun kahden kohtisuorassa olevan hitausmomentin suhdetta R_B muutetaan tensorin jäljen säilyessä vakiona. (a) $R_B = 0.5$, (b) $R_B = 0.625$, (c) $R_B = 0.75$, (d) $R_B = 0.875$, (e) $R_B = 1$ (pallosymmetria), (f) $R_B = 1.14$, (g) $R_B = 1.33$, (h) $R_B = 1.6$, (i) $R_B = 2$ [5].



Kuva 12: Vaihteistuminen asymmetrisen parametrin κ (ks. yhtälö 82) funktiona, pitäen samalla hitausmomenttitensoriin jäljen vakiona. (a) $\kappa = -1$, (b) $\kappa = -0.965$ (jodibentseeni), (c) $\kappa = -0.95$, (d) $\kappa = -0.9$, (e) $\kappa = 0.0$, (f) $\kappa = 0.9$, (g) $\kappa = 0.95$, (h) $\kappa = 0.965$, (i) $\kappa = 1.0$ [5].

6.3 3D-linjautuminen – Epäsymmetrinen hyrrä ja elliptisesti polaroitu kenttä

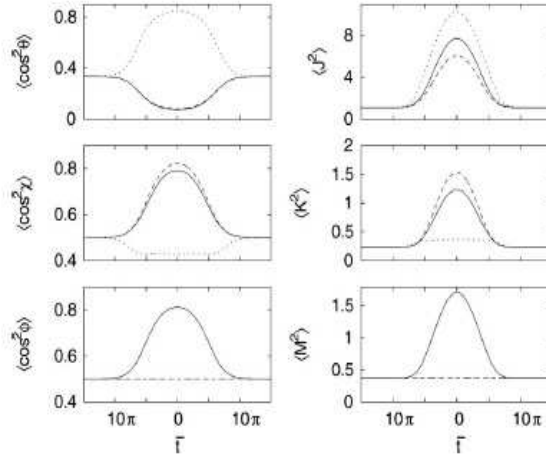
Jotta linjautumista voitaisiin hyödyntää laaja-alaisesti, tulisi kontrolli saavuttaa kaikkien Eulerin kulmien suhteen. Luvun 4.2.3 perusteella tämä on mahdollista valitsemalla epäsymmetrinen hyrrä. Tällöin kentän täytyy olla elliptisesti polaroitu. Kuten edellisessä luvussa, tarkastelu keskittyy ei-resonanttiin linjautumiseen.

Käsittely pohjautuu Artamonovin ja Seidemanin artikkeliin [12], jossa tarkasteltiin adiabaattista sekä ei-adiabaattista linjautumista, käyttäen epäsymmetristä hyrrää sähkökentän polarisaation ollessa lineaarinen, ympyrä sekä elliptinen. Kuvissa 13 ja 14 linjautumista on tarkasteltu polarisaation muuttuessa lineaarisesta elliptiseen, käyttäen elliptisyyskulmana $\eta = \pi/5$ ja poikkeutuskulmana $\zeta = 0$.

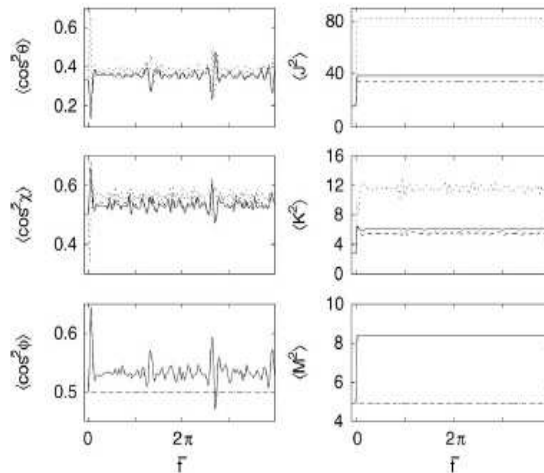
Kuvassa 13 käsitellään adiabaattista tapausta, jossa $\bar{\Omega}_R = 169$ ja rotaatiolämpötilana 0.625. Huomataan, että elliptinen pulssi luo leveän aaltopaketin J , M ja K tiloista, samalla kuitenkin linjautuminen huononee linjattaessa useampaa kuin yhtä Eulerin kulmaa (odotusarvo $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pienenee). Lineaarisesti polaroidulla kentällä kulman χ suhteen linjautuminen heikkenee, koska kenttä linjaa molekyylin XY -tasoa kentän xy -tason suuntaiseksi heikentäen polaroituvuustensoriin anisotropian ja polarisaatiovektorin välistä vuorovaikutusta XY -tasolla.

Ei-adiabaattisessa linjautumisessa (kuva 14) Rabikytkentä $\bar{\Omega}_R = 677$ ja rotaatiolämpötilana on 6.25. Linjautumisen nähdään vaihteistuvan kaikkien Eulerin kulmien suhteen ja kvanttiluvun K vaihtavan arvoaan pulssin edetessä johtuen siitä, että epäsymmetriselle hyrrälle tämä ei ole hyvä kvanttiluku. Lisäksi huomataan nollasta

poikkeava muutos kvanttiluvuissa M ja K mentäessä lineaarisesta elliptisesti polaroituun kenttään. Rotaatioeksitaation (odotusarvo $\langle \hat{J}^2 \rangle$) vähenemisen mentäessä lineaarisesta elliptiseen ymmärretään johtuvan siitä, että kenttä oskilloi vain yhden akselin suhteen lineaarisesti polaroidun kentän tapauksessa, kun taas elliptisessä tapauksessa (ja ympyräpolaroidussa) oskillointi tapahtuu kahdella ortogonaalisella akselilla.



Kuva 13: Epäsymmetrisen hyrrän linjautuminen, kun $\tau \gg \tau_{\text{rot}}$. Oikeanpuoleinen kolumni sisältää rotaatioeksitaation sekä operaattoreiden $\hat{J}_Z^2 \leftrightarrow K^2$ ja $\hat{J}_z^2 \leftrightarrow M^2$ odotusarvot, vasemmanpuoleinen kolumni puolestaan linjautumisen suuruuden (ks. luku 5). Yhtenäinen viiva kuvaa elliptisesti polaroitua kenttää ($\eta = \pi/5$), katkonainen viiva ympyräpolaroitua ($\eta = \pi/4$) ja pistemäinen viiva lineaarisesti polaroitua kenttää ($\eta = 0$) [12].



Kuva 14: Ei-adiabaattinen linjautuminen epäsymmetriselle hyrrälle. Tilanne on muuten sama kuin kuvassa 13 [12].

7 Tutkimuksia ja sovelluksia

Molekyylin linjautumista tarkasteltiin kenties ensimmäistä kertaa Bernsteinin [23, 24] ja Brooksien [25,26] ryhmien toimesta. Tarkalleen ottaen heidän ryhmänsä tarkastelivat symmetrisen CH_3I hyrrän orientoimista staattisessa kentässä. Tämä tekniikka ei kuitenkaan ollut suotuisa muiden molekyylien orientoimiseen johtuen näiden pyörimisestä, joka staattisessa kentässä keskiarvoistaa dipolimomentin 1. kertaluvussa. Lisäksi ei-polaaristen molekyylien orientoiminen ei ollut mahdollista, sillä tämä olisi vaatinut erittäin voimakkaan kentän, ja tällaista ei ollut mahdollista suorittaa aikakauden teknologialla. Laserien yleistyttyä, 90-luvulla Friedrich ja Herschbach oivalsivat, että käyttäen ei-resonanttia lineaarisesti polaroitua laserin sähkökenttää, voidaan molekyyli linjata (huom. ei orientoida) molekyyliin indusoidun dipolimomentin avulla [20]. Lisäksi he osoittivat, että alentamalla rotaatiolämpötilaa, staattisessa kentässä voitiin orientoida muitakin kuin symmetrisiä molekyyliä [20,27–30]. He keskittyivät kuitenkin tilanteeseen, jossa laserkentän pulssi on hyvin pitkä (adiabaattinen linjautuminen), jolloin keskiarvoistetun Schrödingerin yhtälön ratkaisuna ovat heiluritilat, jotka ovat superpositioita kenttävapaan Hamiltonin ominaistiloista. Kuitenkin vaikka lähtökohdiltaan staattisessa kentässä linjautuminen poikkeaa linjautumisesta laserkentässä, osoittautuu (lue myös luku 3), että nämä eivät poikkea toisistaan kunhan laserpulssin kesto on tarpeeksi pitkä. Lisäksi Friedrich & Herschbach ovat tarkastelleet staattisen sekä laserkentän yhdistämisen mahdollisuutta linjautumisessa [31,32], josta on myös tehty kokeellista työtä [33–36]. Syystä tai toisesta heidän tutkimuksensa ovat keskittyneet lineaarisesti polaroituun kenttään.

Larsen *et al.* ovat tehneet kokeellista työtä 1-ulotteisen (lineaarisesti polaroitu kenttä) adiabaattisen linjautumisen tapauksessa I_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, CS_2 , ICl ja CH_3I molekyylielle [37] sekä 3-ulotteista (elliptisesti polaroitu kenttä) tutkimusta DBT:lle (3,4-dibromitiofeeni) [38]. Lisäksi adiabaattista linjautumista ovat tutkineet kokeellisesti ainakin Kim & Felker Ar-bentseeni-komplekseille ja naftaleeni-trimeerille [39]. Keller on lisäksi tarkastellut adiabaattista linjautumista teoreettisesti käyttäen korkean taajuuden Floquet'n menetelmää ja osoittanut, että pysyvä dipolimomentti tulisi ottaa huomioon vaikka tämän aikakeskiarvo olisi nolla (erona Friedrichin & Herschbachin tekemään tarkasteluun). Esimerkkinä Keller käytti HCN molekyyliä [40]. Adiabaattinen tarkastelu on yleistetty Yatsenkon *et al.* toimesta tapaukseen, jossa laserkentän taajuus on resonanssissa kahden elektronisen tilan vibraatiotilojen välillä siten, että viritys tapahtuu ylemmän elektronisen tilan ensimmäiselle viritetylle vibraatiotilalle [41].

Seideman oli kenties ensimmäinen, joka ymmärsi linjautumisen ja rotaatioaaltopaketin vaiheistumisen välisen yhteyden [19]. Ei-adiabaattisessa linjautumisessa kyse on leveään aaltopaketin luomisesta rotaatiotila-avaruuteen, joka on puolestaan paikka-

avaruudessa (Eulerin kulmat) hyvin määritelty polarisaatiovektorin suunnassa (epätarkkuusrelaatio). Seideman tutki rotaatioaaltopaketin vaiheistumista käyttäen lähi-resonanttia lineaarisesti polaroitua kenttää ja lineaarista molekyyliä ja huomasi samalla, että pulssin jälkeen vaiheistuminen voimistuu [42]. Myöhemmin rotaatioaaltopaketin vaiheistumista ovat tutkineet teoreettisesti lähi-resonantissa tapauksessa Granucci *et al.* [43] ja ei-resonantissa Seideman [21]. Aaltopakettien vaiheistumista yleisessä tapauksessa on tarkastellut Robinett [44]. Gelin *et al.* laajensivat vaiheistumisen tarkastelun ei-jäykän pyörijän tapaukseen [45].

Kokeellisesti ja numeerisesti ei-adiabaattista linjautumista on tutkittu ainakin jodibentseenille [46–49], jodipentafluoribentseenille [46], eteenille [50], metyylijodidille sekä tert-butyyljodidille [51], difluorijodibentseenille [52] ja jodille [53–55]. Poulsen *et al.* yhdistivät lyhyen ja pitkän pulssin ja tarkastelivat kokeellisesti jodibentseenin linjautumista, sekä yleisen lineaarisen molekyylin ja symmetrisen hyrrän linjautumista numeerisesti [56]. Ramakrishna & Seideman tarkastelivat numeerisesti torsiokulman linjautumisen mahdollisuutta bifennylin tapauksessa [57]. Yksittäisen molekyylin linjautumista on laajennettu tiheään aineeseen, missä ympäristön vaikutus täytyy huomioida. Teoreettisesti ongelmaa ovat lähestyneet ainakin Pelzer *et al.* [58] ja Ramakrishna & Seideman [59]. Kiinteässä faasissa Kiljunen *et al.* tarkastelivat numeerisesti lineaarista molekyyliä oktaedrisessä hilakopin potentiaalissa [60,61], Ohkubo *et al.* tutkivat molekyyლისimulaatioiden avulla linjautumista laimeassa pyrimidiiniliuoksessa [62].

Molekyylin linjaamisessa tai orientoimisessa kyse on pohjimmiltaan kvanttimekaanisesta kontrollista. Staattisen kentän indusoimaa linjautumista tai orientoimista voidaan hyödyntää useissa stereokemiaan liittyvissä ongelmissa. Loesch on tarkastellut laajasti steeristen efektien tutkimista käyttäen linjautumista ja orientoimista hyväksi [63–66], kokeiden tarkoitus oli tutkia kemiallisten reaktioiden riippuvuutta molekyylien asennosta toisiinsa nähden.

Sovelluksien kannalta on kuitenkin olennaista, että molekyyli linjautuisi kenttävapaa-tilanteessa. Tästä syystä suurin osa sovelluksista onkin keskittynyt linjautumiseen ei-adiabaattisella, ultranopean pulssin rajalla. Velotta *et al.* havaitsivat linjautumisen parantavan signaalin voimakkuutta korkean kertaluvun harmonisesta signaalista (*high-order harmonic generation*) [67]. Kalosha *et al.* [68] ja Bartels *et al.* [69] ovat visioineet linjautumisen hyödyntämistä ultralyhyiden laserpulssien tekemisessä ja muokkaamisessa. Bhardwai *et al.* käsittelevät linjautumisen roolia vahvassa sähkökentässä olevien elektronien törmäyksissä [70]. Larsen *et al.* käyttivät linjautuneita molekyyliä kontrolloimaan fotodissosiaation haarautumisvakioita [71]. Seideman on puolestaan ehdottanut kenttävapaa linjautumisen käyttämistä molekulaaristen laitteiden (kytkinten) rakentamisessa [21] ja tästä on julkaistu myös tutkimus, joka tarkastelee orgaanisia molekyyliä puolijohteiden pinnalla [72].

Lisäksi on ehdotettu rotaatioaaltopakettien käyttöä raseemisen seoksen enantiomeerien erottamisessa [73] sekä kvantti-informaatiossa [74]. Tuorein sovellus koskee veden pinnalla olevien molekyylien linjaamista, tavoitteena kontrolloida nanometrin kokoluokkaa olevien molekyylikalvojen rakennetta [75].

8 Yhteenveto

Linjautumista tarkasteltiin adiabaattisella rajalla sekä ultranopean laserpulssin tapauksessa. Havaittiin, että linjautuminen riippuu enemmän laserpulssin ajallisesta kehityksestä kuin taajuudesta. Laajennettaessa käsittelyä lineaarisesti polaroidusta kentästä elliptisesti polaroituun kenttään havaittiin, että linjaaminen kaikkien Eulerin kulmien suhteen onnistuu epäsymmetriselle hyrrälle. Vaikka tutkielma keskittyi yksittäisen, vuorovaikutuksettomassa ympäristössä olevan molekyylin linjaamiseen, tulevaisuudessa tarkastelua on laajennettava harvasta kaasusta nesteeseen ja edelleen kiinteään faasiin. Näihin liittyvä teoria on melko hyvin tiedossa, kuten harvan kaasun tapauksessakin, ja tuleva työskentely molekyylien linjautumisessa tulee keskittymään numeeriseen ja kokeelliseen tarkasteluun sovelluksia silmälläpitäen.

Viitteet

- [1] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Quantum Mechanics*. Pearson Education Limited, second edition, 2000.
- [2] J. Niskanen. *Kvanttimekaniikka 2*. Limes, second edition, 2003.
- [3] P. Atkins and R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, fourth edition, 2005.
- [4] R. N. Zare. *Angular Momentum*. A Wiley-Interscience Publication, 1988.
- [5] T. Seideman and E. Hamilton. Nonadiabatic alignment by intense pulses. concept, theory and directions. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 52:289–329, **2006**.
- [6] S. T. Thornton and J. B. Marion. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Brooks/Cole, fifth edition, 2004.
- [7] W. J. Thompson. *Angular Momentum*. Wiley interscience publication, 1994.
- [8] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, third edition, 1999.
- [9] A. E. Siegman. *Lasers*. University science Books, 1986.
- [10] J-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, 1996.
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polarization>.
- [12] M. Artamonov and T. Seideman. Theory of three-dimensional alignment by intense laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 128:154313, **2008**.
- [13] L. Landau and E. Lifshitz. *Mechanics*. Reed Educational and Professional Publishing Ltd, third edition, 2000.
- [14] E. T. Whittaker and G. N. Watson. *Modern Analysis*. Cambridge University Press, fourth edition, 1958.
- [15] E. T. Whittaker. *An Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies*. Cambridge University Press, fourth edition, 1965.
- [16] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, fourth edition, 2004.
- [17] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, sixth edition, 2001.

- [18] B. R. Judd. *Angular Momentum Theory Of Diatomic Molecules*. Academic Press, 1975.
- [19] T. Seideman. Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields. *J. Chem. Phys.*, 103(18):7887–7896, **1995**.
- [20] B. Friedrich, D. P. Pullman, and D. R. Herschbach. Alignment and orientation of rotationally cool molecules. *J. Phys. Chem.*, 95(21):8118–8129, **1991**.
- [21] T. Seideman. On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets. *J. Chem. Phys.*, 115(13):5965–5973, **2001**.
- [22] M. R. Spiegel, J. Liu, and S. Lipschutz. *Mathematical handbook of formulas and tables*. McGraw-Hill, second edition, 1999.
- [23] K. H. Kramer and R. B. Bernstein. Sudden approximation applied to rotational excitation of molecules by atoms. I. low-angle scattering. *J. Chem. Phys.*, 40(1):200–203, **1964**.
- [24] J. R. Beuhler, B. Bernstein, and K. H. Kramer. Observation of the reactive asymmetry of methyl iodide. Crossed-beam study of the reaction of rubidium with oriented methyl iodide molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 88(22):5331–5332, **1966**.
- [25] P. R. Brooks and E. M. Jones. Reactive scattering of K atoms from oriented CH₃I molecules. *J. Chem. Phys.*, 45(9):3449–3450, **1966**.
- [26] P. R. Brooks. Reactions of oriented molecules. *Science*, 193(4247):11–16, **1976**.
- [27] B. Friedrich and D. R. Herschbach. On the possibility of orienting rotationally cooled polar molecules in an electric field. *Z. Phys. D.*, 18:153–161, **1991**.
- [28] J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach. Pendular states and spectra of oriented linear molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68(9):1299–1302, **1992**.
- [29] B. Friedrich and D. R. Herschbach. Polarization of molecules induced by intense nonresonant laser fields. *J. Phys. Chem.*, 99:15686–15693, **1995**.
- [30] B. Friedrich and D. R. Herschbach. Alignment and trapping of molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 74(23):4623–4626, **1995**.
- [31] B. Friedrich and D. R. Herschbach. Manipulating molecules via combined static and laser fields. *J. Phys. Chem.*, 103:10280–10288, **1999**.

- [32] L. Cai, J. Marango, and B. Friedrich. Time-dependent alignment and orientation of molecules in combined electrostatic and pulsed nonresonant laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, *86*(5):775–778, **2001**.
- [33] R. Baumfalk, N. H. Nahler, and U. Buck. Photodissociation of oriented HXeI molecules in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, *114*(11):4755–4758, **2001**.
- [34] H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki. Controlling the orientation of polar molecules with combined electrostatic and pulsed, nonresonant laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, *90*(8):083001, **2003**.
- [35] H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki. Orientation of polar molecules with combined electrostatic and pulsed, nonresonant laser fields. *Eur. Phys. J., D26*:33–37, **2003**.
- [36] S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, T. Suzuki, and H. Sakai. Observation of molecular orientation by the combination of electrostatic and nonresonant, pulsed laser fields. *J. Chem. Phys.*, *118*(9):4052–4059, **2003**.
- [37] J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. Aligning molecules with intense nonresonant laser fields. *J. Chem. Phys.*, *111*(17):7774–7781, **1999**.
- [38] J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, *85*(12):2470–2473, **2000**.
- [39] W. Kim and P. M. Felker. Spectroscopy of pendular states in optical-field-aligned species. *J. Chem. Phys.*, *104*(3):1147–1150, **1996**.
- [40] A. Keller. Alignment of linear molecules with an intense IR laser: a rigid rotor high frequency Floquet treatment. *J. Mol. Struct.*, *493*:103–115, **1999**.
- [41] L. P. Yatsenko, S. Guérin, M. Amniat-Talab, and H. R. Jauslin. Enhanced alignment and orientation of polar molecules by vibrational resonant adiabatic passage. *J. Chem. Phys.*, *126*:034305, **2007**.
- [42] T. Seideman. Revival structure of aligned rotational wave packets. *Phys. Rev. Lett.*, *83*(24):4971–4974, **1999**.
- [43] G. Granucci, M. Persico, and P. Van Leuven. Alignment of molecules in pulsed resonant laser fields. *J. Chem. Phys.*, *120*(16):7438–7445, **2004**.
- [44] R. W. Robinett. Quantum wave packet revivals. *Phys. Rep.*, *392*:1–119, **2004**.

- [45] M. F. Gelin, C. Riehn, V. V. Matylitsky, and B. Brutschy. Rotational recurrences in thermal ensembles of nonrigid molecules. *Chem. Phys.*, *290*:307–318, **2003**.
- [46] M. D. Poulsen, E. Péronne, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, S. Viftrup, E. Hamilton, and T. Seideman. Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: rotational revivals. *J. Chem. Phys.*, *121*(2):783–791, **2004**.
- [47] E. Péronne, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: Field-free alignment of iodobenzene. *Phys. Rev. Lett.*, *91*(4):043003, **2003**.
- [48] E. Péronne, M. D. Poulsen, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, E. Hamilton, and T. Seideman. Nonadiabatic laser-induced alignment of iodobenzene molecules. *Phys. Rev.*, *A70*:063410, **2004**.
- [49] L. Holmegaard, S. S. Viftrup, V. Kumarappan, C. Z. Bisgaard, H. Stapelfeldt, E. Hamilton, and T. Seideman. Control of rotational wave-packet dynamics in asymmetric tops. *Phys. Rev.*, *A75*:051403, **2007**.
- [50] J. G. Underwood, B. J. Sussman, and A. Stolow. Field-free three dimensional molecular axis alignment. *Phys. Rev. Lett.*, *94*:143002, **2005**.
- [51] E. Hamilton, T. Seideman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. Viftrup, and H. Stapelfeldt. Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses. *Phys. Rev.*, *A72*:043402, **2005**.
- [52] S. Viftrup, V. Kumarappan, S. Trippel, H. Stapelfeldt, E. Hamilton, and T. Seideman. Holding and spinning molecules in space. *Phys. Rev Lett.*, *99*:143602, **2007**.
- [53] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 . *Phys. Rev. Lett.*, *87*(15):153902, **2001**.
- [54] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. I. Experimental results. *J. Chem. Phys.*, *116*(15):6567–6578, **2002**.
- [55] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. II. Numerical modeling. *J. Chem. Phys.*, *116*(15):6579–6588, **2002**.
- [56] M. D. Poulsen, T. Ejdrup, H. Stapelfeldt, E. Hamilton, and T. Seideman. Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse. *Phys. Rev.*, *A73*:033405, **2006**.

- [57] S. Ramakrishna and T. Seideman. Torsional control by intense pulses. *Phys. Rev. Lett.*, *99*:103001, **2007**.
- [58] A. Pelzer, S. Ramakrishna, and T. Seideman. Optimal control of molecular alignment in dissipative media. *J. Chem. Phys.*, *126*:034503, **2007**.
- [59] S. Ramakrishna and T. Seideman. Dissipative dynamics of laser induced nonadiabatic molecular alignment. *J. Chem. Phys.*, *124*:034101, **2006**.
- [60] T. Kiljunen, B. Schmidt, and N. Schwentner. Intense-field alignment of molecules confined in octahedral fields. *Phys. Rev. Lett.*, *94*:123003, **2005**.
- [61] T. Kiljunen, B. Schmidt, and N. Schwentner. Time-dependent alignment of molecules trapped in octahedral crystal fields. *J. Chem. Phys.*, *124*:164502, **2006**.
- [62] J. Ohkubo, T. Kato, H. Kono, and Y. Fujimura. Molecular alignment in a liquid induced by a nonresonant laser field: Molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, *120*(19):9123–9132, **2004**.
- [63] H. J. Loesch. Orientation and alignment in reactive beam collisions: recent progress. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *46*:555–594, **1995**.
- [64] H. J. Loesch and A. Remscheid. Brute force in molecular reaction dynamics: A novel technique for measuring steric effects. *J. Chem. Phys.*, *93*(7):4779–4790, **1990**.
- [65] H. J. Loesch and J. Möller. Brute force in reactive scattering: steric effects in the reaction $K + ICl \rightarrow KI + Cl, KCl + I$ at $E_{tr} = 3.03$ eV. *J. Phys. Chem.*, *97*:2158–2166, **1993**.
- [66] H. J. Loesch and A. Remscheid. Reactive scattering of K from oriented and isotropic CH_3I molecules. *J. Chem. Phys.*, *95*(7):8194–8200, **1991**.
- [67] R. Velotta, N. Hay, M. B. Mason, M. Castillejo, and J. P. Marangos. High-order harmonic generation in aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, *87*(18):183901, **2001**.
- [68] V. Kalosha, M. Spanner, J. Herrmann, and M. Ivanov. Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, *88*(10):103901, **2002**.
- [69] R. A. Bartels, T. C. Weinacht, N. Wagner, M. Baertschy, C. H. Greene, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets. *Phys. Rev. Lett.*, *88*(1):013903, **2002**.

- [70] V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Quantum interference in double ionization and fragmentation of C_6H_6 in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, *87*(25):253003, **2001**.
- [71] J. J. Larsen, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. Controlling the branching ratio of photodissociation using aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, *83*(6):1123–1126, **1999**.
- [72] M. G. Reuter, M. Sukharev, and T. Seideman. Laser field alignment of organic molecules on semiconductor surfaces: toward ultrafast molecular switches. *Phys. Rev. Lett.*, *101*:208303, **2008**.
- [73] K. Hoki, D. Kröner, and J. Manz. Selective preparation of enantiomers from a racemate by laser pulses: model simulation for oriented atropisomers with coupled rotations and torsions. *Chem. Phys.*, *267*:59–79, **2001**.
- [74] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and E. A. Shapiro. Phase control of rotational wave packets and quantum information. *Phys. Rev. Lett.*, *93*:233601, **2004**.
- [75] I. Nevo, S. Kapishnikov, A. Birman, M. Dong, S. R. Cohen, K. Kjaer, F. Besenbacher, H. Stapelfeldt, T. Seideman, and L. Leiserowitz. Laser-induced aligned self-assembly on water surfaces. *J. Chem. Phys.*, *130*:144704, **2009**.