

Elektroniset aaltopaketit atomeissa ja pienissä  
molekyyleissä

Pro Gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto  
Kemian laitos  
Fysikaalisen kemian osasto  
Lauri Lehtovaara

22. helmikuuta 2005



# Sisältö

<b>Tiivistelmä</b>	<b>v</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
1.1 Tasoaallot . . . . .	2
1.2 Gaussinen aaltopaketti . . . . .	3
1.3 Harmoninen värähtelijä . . . . .	5
<b>2 Vetyatomi</b>	<b>9</b>
2.1 Vetyatomin Schrödingerin yhtälö . . . . .	9
2.2 Radiaalisten aaltopakettien teoriaa . . . . .	11
2.2.1 Kahden ominaistilan aaltopaketti . . . . .	12
2.2.2 Kolmen ominaistilan aaltopaketti . . . . .	13
<b>3 Kokeelliset menetelmät</b>	<b>19</b>
3.1 Radiaalisten aaltopakettien virittäminen . . . . .	19
3.2 Laser-pulssien muokkaus . . . . .	22
3.3 Laser-pulssien karakterisointi . . . . .	24
3.4 Elektronisten aaltopakettien karakterisointi . . . . .	24
3.5 ”Keplerin” aaltopaketit . . . . .	28
3.6 Puoliaaltopulsseilla mittaaminen . . . . .	31
<b>4 Atomit</b>	<b>33</b>
4.1 Monikanavainen kvanttihäiriösirontateoria . . . . .	33
4.2 Kokeet alkalimetalliatomeilla . . . . .	36
4.2.1 Radiaalinen Rydbergin aaltopaketti kalium-atomissa . . . . .	37
4.2.2 Interferoivat Rydbergin aaltopaketit kalium-atomissa . . . . .	38
4.2.3 Rubidium-atomin Rydbergin aaltopaketti magneettikentässä . . . . .	41
4.2.4 Keplerin aaltopaketti . . . . .	43

4.3	Kokeita muille atomeille . . . . .	44
4.3.1	Rydbergin aaltopaketti kalsium-atomissa . . . . .	45
4.3.2	Itseionisaatio ja ionisen ytimen virityksen vaikutus . . .	46
<b>5</b>	<b>Molekyylit</b>	<b>49</b>
5.1	Typpimonoksidin Rydbergin aaltopaketti . . . . .	49
5.2	Rydbergin aaltopaketin kvanttihallintaa . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>57</b>
<b>A</b>	<b>Määritelmiä</b>	<b>61</b>
<b>B</b>	<b>Tasoaaltojen normitus</b>	<b>63</b>

# Tiivistelmä

Tutkielma käsittelee elektronisia aaltopaketteja atomeissa ja molekyyliissä. Elektronisia aaltopaketteja voidaan käyttää hyväksi molekyylien kvanttitason hallinnassa: molekyyliin voidaan luoda aaltopaketteja, jotka esimerkiksi dissosioivat molekyylin, herkistävät sen tiettyä reaktiota varten tai estävät reaktiota tapahtumasta. Tällaisen hallinnan saavuttaminen mahdollistaisi aivan uudenlaista kemiaa. Tutkielmassa perehdytään niihin kokeisiin, joiden pyrkimyksenä on nimenomaan kvanttitason hallintaan liittyvien ilmiöiden *ymmärtäminen*, sekä lyhyesti ilmiöiden ymmärtämisen tarvittavaan teoriaan.



# Luku 1

## Johdanto

Elektroniset aaltopaketit ovat sekä kemiallisesti että fysikaalisesti mielenkiintoisia. Niiden avulla pystytään tutkimaan klassisen fysiikan ja kvanttimekaanikan välistä yhteyttä, sillä aaltopaketti on kvanttimekaniikan tapaan kuvata klassisen fysiikan hiukkasta. Hiukkanen saa aaltopaketissa yhden paikan ja yhden nopeuden sijaan paikka- ja nopeusjakauman, jotta se toteuttaa Heissenbergin epätarkkuusperiaatteen. Lähestyttäessä klassisen fysiikan rajaa aaltopaketin jakaumat muuttuvat niin kapeiksi verrattuna systeemin mittakaavan, että ne muuttuvat käytännössä klassisen fysiikan yhdeksi paikaksi ja yhdeksi nopeudeksi. Fysiikan kannalta oleellisin kysymys onkin: Milloin elektroninen aaltopaketti käyttäytyy klassisesti atomissa tai molekyyliässä?

Kemistien kiinnostuksen kohteena on erityisesti elektronisten aaltopakettien käyttö kemiallisten reaktioiden kvanttitason hallinnassa. Kvanttitason hallinnassa tai kvanttihallinnassa (*engl. quantum control*) on kyse yksittäisen molekyylin virittämisestä haluttuun elektroniseen tilaan tai useiden tilojen superpositioon. Elektroninen tila määrää molekyyliin sisäiset, ytimiin kohdistuvat voimat, joten muuntelemalla elektronista tilaa voidaan ohjata ytimien sijaintia toisiinsa nähden. Esimerkiksi molekyyli voidaan dissosoida tai sille voidaan aiheuttaa isomerisaatio. Lisäksi valitsemalla sopiva tila tai superpositio voidaan molekyyli herkistää halutulle reaktiolle tai estää jotain tiettyä reaktiota tapahtumasta. Elektronisten tilojen kvanttihallinta tarjoaa siis mahdollisuudet molekyylien lähes mielivaltaiseen muokkaukseen.

Huolimatta elektronisten tilojen kvanttihallinnan mahdollisuuksista kvanttihallinnan käytännön tason ymmärtäminen on vielä varsin vähäistä. Ensimmäiset onnistuneet kokeet tehtiin vasta vuonna 1988, vaikka teoreettisia tutki-

muksia on tehty kvanttimekaniikan kehittämisestä saakka. Tähän on syynä ennen kaikkea kvanttihallinnassa tarvittavien pulssilasereiden kehitys, joka vasta tuolloin vastasi tarvittavaa teknistä tasoa.

Nykyään varsin monimutkaisille molekyyille pystytään tekemään kvantti-hallintaa käyttämällä monimutkaisia laser-pulssin muotoja, jotka optimoidaan iteratiivisilla opetusalgoritmeilla [1, 2]. Tällaisessa kvanttihallinnassa hallintaan liittyvien ilmiöiden ymmärrys jää kuitenkin puuttumaan. Tässä tutkielmassa on tarkoitus käydä läpi tutkimusta, jonka päämääränä on ymmärtää elektronisten aaltopakettien dynamiikkaa atomeissa ja molekyyeissä ja siten ymmärtää myös kvanttihallintaan liittyviä ilmiöitä. Aluksi käymme läpi lyhyen johdannon aaltopaketteihin, jonka jälkeen seuraavassa luvussa tutustumme elektronisten aaltopakettien teoriaan atomeissa ja molekyyeissä. Luvussa 3 käsittelemme kokeissa tarvittavia menetelmiä ja luvuissa 4 ja 5 käymme läpi atomeille ja molekyyeille tehtyjä kokeita.

## 1.1 Tasoaallot

Kvanttimekaaniset tasoaallot (massalliselle hiukkaselle) ovat vastine klassisen mekaniikan aalloille. Ne ovat ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, t) + \hat{V}\psi(x, t) \quad (1.1)$$

ratkaisuja vapaalle hiukkaselle  $\hat{V} = 0$ . Ratkaisut eli aaltofunktiot, joita kutsutaan tasoaalloiksi, ovat muotoa

$$\psi(x, t) = \xi_k(x, t) = N e^{ikx - i\omega(k)t}, \quad (1.2)$$

jossa  $\omega(k) = \omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m}$ . Laskemalla tasoaallon liikemäärän ominaisarvo nähdään, että se on liikemäärän ominaistilalla  $\hat{p}\xi_k(x, t) = \hbar k \xi_k(x, t)$  ominaisarvolla  $p = \hbar k$  ja energian ominaistilalla  $\hat{E}\xi_k(x, t) = \hbar \omega_k \xi_k(x, t)$  ominaisarvolla  $E = \hbar \omega_k = \frac{p^2}{2m}$ . Tämä vastaa klassisen mekaniikan tilannetta, jossa kappale liikkuu vapaasti nopeudella  $v$  ja sillä on energia  $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ . Ero klassiseen tapaukseen tulee Heisenbergin epätarkkuusperiaatteesta  $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ , jonka mukaan kvanttimekaanisen kappaleen paikkaa ei voida tietää, jos sen liikemäärä tunnetaan tarkasti. Tämä nähdään myös aaltofunktion todennäköisyystiheydestä  $|\xi_k(x, t)|^2 = N^2$ , joka ei ole paikasta riippuvainen, joten hiukkasella on yhtä suuri todennäköisyys löytyä mistä tahansa paikkavaruuden pisteestä  $x$ .



Muodostamalla superposition kahdesta aallosta

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_{k_1}(x, t) + \xi_{k_2}(x, t)) = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( e^{ik_1x - iw_{k_1}t} + e^{ik_2x - iw_{k_2}t} \right) \quad (1.3)$$

havaitaan vaihtelua todennäköisyystiheydessä

$$|\psi(x, t)|^2 = N^2 (1 + \cos((k_1 - k_2)x - (w_{k_1} - w_{k_2})t)) \quad (1.4)$$

sekä ajan että paikan suhteen (paitsi jos  $k_1 = -k_2$ , jolloin saadaan seisova aalto  $\propto 1 + \cos 2k_1x$ ). Käyttämällä useampia aaltoja ja niille eri (kompleksisia) kertoimia superpositiota muodostettaessa

$$\psi(x, t) = N \sum_k c(k) \xi_k(x, t) \quad (1.5)$$

saadaan rajoittamaton määrä erilaisia aaltopaketteja. Tarkemmin, koska ratkaisut,  $\xi_k(x, t) = N \exp(ikx - i\omega_k t)$ , ovat ortogonaalisia

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi_k^*(x, t) \xi_{k'}(x, t) dx = |N|^2 \delta(k - k') \quad (1.6)$$

( $\delta(k - k')$  on Diracin delta) ne luovat täydellisen kompleksisen kantajoukon. Eli niiden avulla pystytään esittämään mikä tahansa vapaan hiukkasen aaltofunktio

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}_0(k) \xi_k(x, t) dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{N} \tilde{\psi}_0(k) e^{-i\omega_k t} e^{ikx} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k, t) e^{ikx} dk. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Itse asiassa  $\tilde{\psi}(k, t) = \tilde{N} \tilde{\psi}_0(k) e^{-i\omega(k)t}$  on aaltofunktion esitys liikemääräavaruudessa ja yhtälö 1.7 on sen käänteinen Fourier-muunnos, jonka tuloksena saadaan aaltofunktion esitys paikka-avaruudessa.

## 1.2 Gaussinen aaltopaketti

Mielenkiintoinen erikoistapaus vapaan hiukkasen aaltopaketista on tilanne, jossa aaltovektorin  $k$  jakaumaksi valitaan Gaussin funktio, jonka keskikohta on  $k_0$ :ssa. Aaltofunktio on tällöin

$$\tilde{\psi}(k, t) = \tilde{N} e^{-\frac{1}{2}s^2(k-k_0)^2} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t}. \quad (1.8)$$

Tämän käänteinen Fourier-muunnos eli esitys paikka-avaruudessa

$$\psi(x, t) = \frac{\tilde{N}}{s} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\hbar t}{ms^2}}} \exp\left(\left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{s^2} + ik_0x - i\omega_{k_0}t\right) \left(\frac{1}{1 + \frac{\hbar t}{ms^2}}\right)\right) \quad (1.9)$$

on Gaussin funktio kerrottuna liikemäärää  $\hbar k_0$  vastaavalla tasoallolla ja ajasta riippuvalla  $(1 + \frac{\hbar t}{ms^2})^{-1}$  -termillä. Normittamalla todennäköisyystiheys todennäköisyydeksi

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x, t)|^2 dx = \sqrt{\pi s^2} |N|^2 \quad (1.10)$$

saadaan  $N = \frac{1}{\sqrt{s\sqrt{\pi}}}$  ja  $\tilde{N} = \sqrt{\frac{s}{\sqrt{\pi}}}$ . Aikaisemmin emme määritelleet aaltofunktion normia, koska tasoaaltojen yhteydessä se tuottaa tiettyjä ongelmia (ks. liite B).

Aaltofunktion ja -paketin ominaisuuksia voidaan tutkia tarkastelemalla sen odotusarvoja. Tarkastelemalla paikan odotusarvoa

$$\langle \hat{x} \rangle_t = \frac{\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \hbar \frac{k_0 t}{m} = \frac{p_0 t}{m} \quad (1.11)$$

ja liikemäärän odotusarvoa

$$\langle \hat{p} \rangle_t = \frac{\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \hbar k_0 = p_0 \quad (1.12)$$

nähdään, että paketin keskikohta etenee liikemäärällä  $\hbar k_0$ , jonka voimme liittää aaltofunktion tasoaltotermiin. Keskikohdan liike vastaa klassisen kappaleen rataa, joka liikkuu origosta nopeudella  $v_g$ . Nopeutta  $v_g = \frac{\langle \hat{p} \rangle_t}{m} = \frac{\langle \hat{x} \rangle_t - \langle \hat{x} \rangle_0}{t}$  kutsutaan ryhmänopeudeksi.

Aaltofunktion ajasta riippuvan termin vaikutus nähdään, kun lasketaan paketin leveys paikan suhteen eli paikan epämääräisyys

$$\Delta x_t = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_t - \langle \hat{x} \rangle_t^2} = \frac{s}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{ms^2}\right)^2} = \frac{s}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar \omega_{1/s} t}{m}\right)^2}. \quad (1.13)$$

Huomataan, että paketti leviää ajan etääntyessä nollahetkestä. Vastaava lasku liikemäärän epämääräisyydelle antaa  $\Delta p = \frac{\hbar}{s\sqrt{2}}$  eli se ei muutu ajan suhteen. Kertomalla paikan ja liikemäärän epämääräisyys saadaan aaltopaketin vaikutuksen epämääräisyys

$$\Delta A = \Delta x \Delta p = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{1 + 4\omega_{1/s}^2 t^2} \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad (1.14)$$

joka on Heissenbergin epätarkkuusperiaatteen mukainen. Nähdään, että paketin epämääräisyys on pienimmillään eli  $\frac{1}{2} \hbar$  sen luonti hetkellä  $t = 0$ , jonka

jälkeen se kasvaa ajan suhteen aluksi neliöllisesti ja pitkän ajan päästä lineaarisesti. Vapaan hiukkasen aaltopaketti siis leviää paikan, muttei liikemäärän suhteen, ajan etääntyessä luontihetkestä.

### 1.3 Harmoninen värähtelijä

Harmoninen värähtelijä on eräs yksinkertaisimmista sidotuista kvanttikaanisista systeemeistä. Sen ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö on

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + \frac{1}{2} \beta x^2 \\ -2i\sqrt{\frac{m}{\beta}} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= \frac{\hbar}{\sqrt{m\beta}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) - \frac{\sqrt{m\beta}}{\hbar} x^2 \psi(x, t) \\ \frac{-1}{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(y, t) &= \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(y, t) - y^2 \psi(y, t), \end{aligned} \quad (1.15)$$

jossa  $y = x\sqrt{\frac{\sqrt{m\beta}}{\hbar}}$  ja  $\omega_0 = \sqrt{\frac{m}{\beta}}$ , ja yleinen ratkaisu

$$\psi(y, t) = N \sum_n c_n \underbrace{H_n(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_0 t}}_{\phi_n(y, t)}, \quad \text{jossa} \quad (1.16)$$

$$H_n(y) = \sqrt{\frac{1}{n!2^n\sqrt{\pi}}} (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-y^2} \quad (1.17)$$

on Hermiten polynomi. Aaltofunktiot  $\phi_n(y, t)$  ovat energian ominaisfunktioita ominaisarvolla  $E = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$  eikä niiden todennäköisyystiheys riipu ajasta  $|\phi_n(y, t)|^2 = [H_n(y)]^2 e^{-y^2}$ . Kuten vapaan hiukkasen tapauksessa, ominaistilojen superpositio on kuitenkin ajasta riippuva.

Tutkitaan kahden ensimmäisen tilan superpositiota, jonka aaltofunktio on

$$\psi(y, t) = N \left( c_0 H_0(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{-i\frac{1}{2}\omega_0 t} + c_1 H_1(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{-i\frac{3}{2}\omega_0 t} \right) \quad (1.18)$$

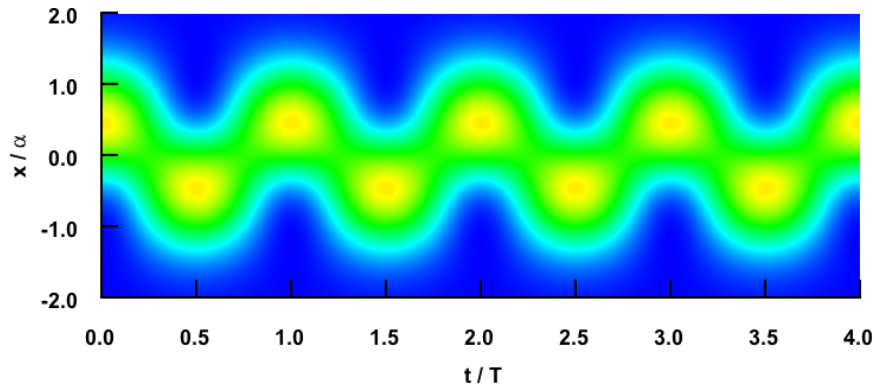
ja todennäköisyystiheys

$$\begin{aligned} |\psi(y, t)|^2 &= |N|^2 \left[ |c_0 H_0(y) e^{-\frac{1}{2}y^2}|^2 + |c_1 H_1(y) e^{-\frac{1}{2}y^2}|^2 \right. \\ &\quad \left. + (c_0^* c_1 e^{-i\omega_0 t} + c_1^* c_0 e^{i\omega_0 t}) H_0(y) H_1(y) e^{-y^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.19)$$

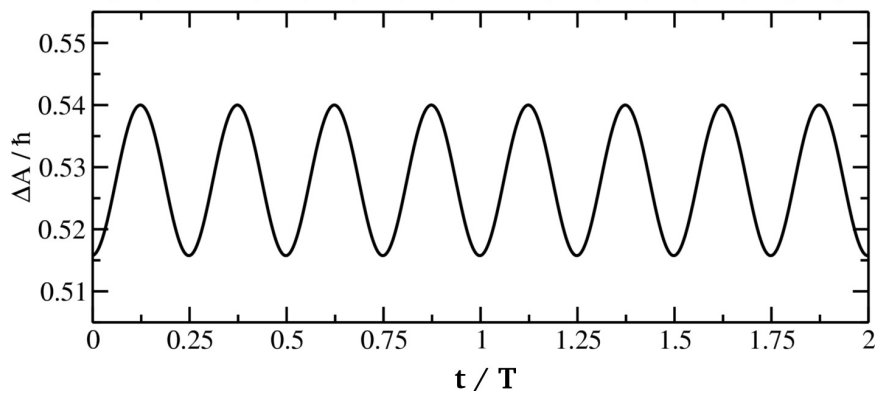
Hävittämättä mitään fysikaalisesti mielenkiintoista voimme olettaa kertoimet  $c_0$  ja  $c_1$  reaaliseksi ja kirjoittaa

$$\begin{aligned} |\psi(y, t)|^2 &= |N|^2 \left[ c_0^2 H_0(y)^2 e^{-y^2} + c_1^2 H_1(y)^2 e^{-y^2} \right. \\ &\quad \left. + 2c_0 c_1 H_0(y) H_1(y) e^{-y^2} \cos(\omega_0 t) \right], \end{aligned} \quad (1.20)$$

josta nähdään, että todennäköisyystiheys värähtelee taajuudella  $\omega_0$ . Kuvassa 1.1 on esitetty tällaisen paketin todennäköisyystiheyden aikakehitys, kun kertoimet ovat  $c_0 = \frac{2}{\sqrt{5}}$  ja  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{5}}$ . Myös tilan epämääräisyys muuttuu ajan funktiona, mutta toisin kuin vapaan kappaleen tapauksessa se ei kasva vaan se oskilloi kahden arvon välillä, mikä nähdään kuvasta 1.2.



Kuva 1.1: Harmonisen värähtelijän aaltopaketin todennäköisyystiheyden aikakehitys. ( $T =$  jaksonaika)



Kuva 1.2: Harmonisen värähtelijän epämääräisyyden aikakehitys.

Kaikki sidottujen tilojen aaltopaketit pysyvät koossa eli niiden epämääräisyys ei kasva rajatta vaan pysyy tiettyjen rajojen sisällä. Tyypillisesti niiden aikakehityksessä nähdään jaksollisuutta, kun aaltopaketti leviää ja muodostuu uudelleen, tosin usein jaksollisuus on hyvin monimutkaista. Vaikka sitomattomien tilojen aaltopakettien epämääräisyys saattaa aluksi värähdellä tai pienentyä, lopulta se aina kasvaa (ellei se ole jo ääretön). Tämä johtuu yksikertaisesti siitä, että vapaiden tilojen aaltofunktiot eivät ole rajoittuneet avaruudellisesti ja aaltopaketti voi levitä rajattomasti eikä se koskaan pääse

muodostumaan uudelleen.

Tässä luvussa kävimme läpi aiheen motivaation ja lyhyen johdannon aaltopaketteihin. Seuraavassa luvussa käsittelemme vedyn sidottuja elektronisia aaltopaketteja. Myöhemmin atomien ja molekyylien yhteydessä käymme läpi myös aaltopaketteja, jotka ovat vain osittain sidottuja.



## Luku 2

# Vetyatomi

Aloitamme elektronisten aaltopakettien tarkastelun vetyatomista. Vetyatomin etuna on sen yksinkertaisuus: ongelmallista elektronikorrelaatiota ei tarvitse käsitellä ja Schrödingerin yhtälö ratkeaa tarkasti. Systeemin yksinkertaisuudesta huolimatta sen avulla voidaan ymmärtää useimmat elektronisten aaltopakettien ominaisuuksista atomeissa ja molekyylyleissä.

### 2.1 Vetyatomin Schrödingerin yhtälö

Vetyatomin ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö on

$$\begin{aligned} E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) &= \hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = (\hat{T}_M + \hat{T}_\mu + \hat{V})\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \\ &= \left( \frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} \right) \Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.1) \end{aligned}$$

jossa ensimmäinen termi  $\hat{T}_M$  on systeemin massakeskipisteen  $\vec{R}$  liike-energiaa vastaava operaattori. Toinen termi  $\hat{T}_\mu$  on systeemin sisäistä liike-energiaa ja kolmas termi  $\hat{V}$  potentiaalienergiaa vastaavat operaattorit. Vektori  $\vec{r}$  kuvaa ytimen ja elektronin suhteellista paikkaa ja siihen liittyvä massa on redusoitu massa  $\mu$ . Vetyatomin sisäisten ilmiöiden kannalta massakeskipisteen liike on merkityksetöntä, joten jätetään se tästä eteenpäin huomiotta. Samoin redusoitu massa on niin lähellä elektronin massa, että se voidaan korvata elektronin massalla. Tämä ei vaikuta varsinaisiin fysikaalisiin ilmiöihin mitenkään, ainoastaan lukuarvoihin, mutta korvaamalla redusoitu massa elektronin massalla, voimme käyttää atomiyksikköjä selkeyttämään merkin-  
töjä.

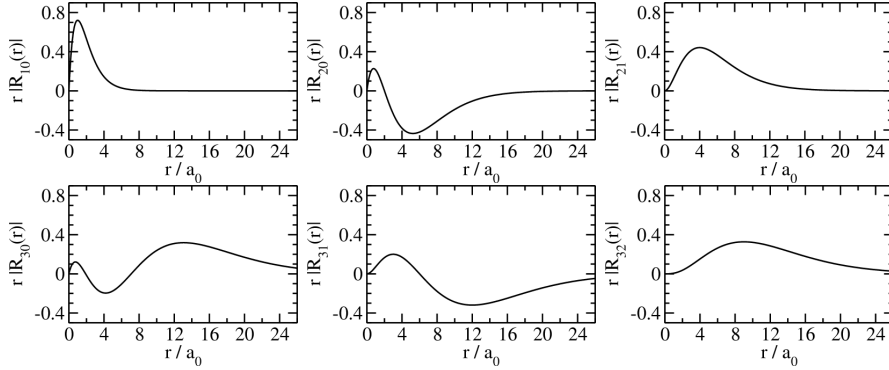
Ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön ratkaisut

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.2)$$

ovat Hamiltonin operaattorin ominaistiloja ominaisarvolla

$$E_n = -\mathcal{R}_\infty \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{n^2} \approx -\mathcal{R}_\infty \frac{1}{n^2}, \quad (2.3)$$

jossa  $\mathcal{R}_\infty$  on Rydbergin vakio ja  $m_e$  elektronin massa. Radiaalinen aaltofunktio  $R_{n,l}(r)$  on ytimen ja elektronin välisen etäisyyden funktio ja riippuu kvanttiluvuista  $n$  ja  $l$ . Kvanttiluvuista  $l$  ja  $m$  riippuva osa  $Y_{l,m}$  on palloharmooninen funktio ja kuvaa orbitaalin  $\psi_{n,l,m}$  muotoa kulmien  $\theta$  ja  $\phi$  suhteen. Pääkvanttiluku  $n$  määrää orbitaaliin liittyvän energian. Pyörimismääräkvanttiluku  $l$  on orbitaaliin liittyvä pyörimismäärä ja magneettinen kvanttiluku  $m$  määrää pyörimismäärävektorin suuntajakauman. Radiaalisten aaltofunktioiden ja palloharmoonisten funktioiden analyttiset muodot löytyvät lähes mistä tahansa kvanttimekaniikan perusteoksesta, esimerkiksi Bransdenin ja Joachaimin teoksesta *Quantum Mechanics* [3].



Kuva 2.1: Vetyatomin radiaaliset aaltofunktiot:  $rR_{10}$ ,  $rR_{20}$ ,  $rR_{21}$ ,  $rR_{30}$ ,  $rR_{31}$ ,  $rR_{32}$  (vasemmalta oikealle, ylhäältä alas)

Ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön ratkaisut ovat superpositioita ajasta riippumattoman yhtälön ratkaisuista

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,l,m} c_{nlm} \psi_{nlm}(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.4)$$

kerrottuna energiasta ja ajasta riippuvalla vaihetekijällä  $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = e^{-i\omega_n t}$ . Ilman ulkopuolisia vuorovaikutuksia aaltofunktiot  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  ja vaihetekijät  $e^{-i\omega_n t}$  ovat muuttumattomia. Ainoastaan superposition kompleksiset vaihekertoimet  $c_{nlm}$  ovat teoriassa vapaasti valittavissa. Käytännön kokeissa kertoimien valitseminen on hankalaa ja käsittelemme tätä myöhemmin.



Myöhempää tarkastelua varten todetaan, että kompleksinen kerroin kannattaa joissakin tapauksissa havainnollisuuden vuoksi esittää kahden reaalisen muuttujan funktiona

$$c_{nlm}(a, \delta) = a_{nlm} e^{i\delta_{nlm}}, \quad (2.5)$$

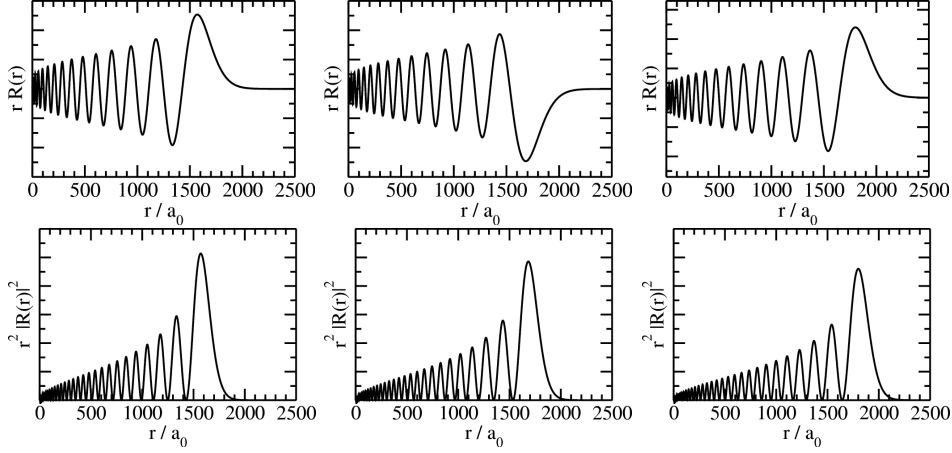
jossa  $a_{nlm} (\geq 0)$  vaikuttaa aaltofunktion amplitudiin ja  $\delta_{nlm}$  aiheuttaa vaihesiirtymän.

## 2.2 Radiaalisten aaltopakettien teoriaa

Kokeissa, joihin liittyviä asioita tarkastellemme seuraavassa luvussa, on helppointa luoda radiaalisia aaltopaketteja. Niissä aaltopaketti muodostetaan elektronin ja ytimen välisen etäisyyden eli radiaalisen koordinaatin suhteen. Todennäköisyystiheyden avaruudelliselle muodolle ei aseteta mitään ehtoja vaan se on täysin vapaa. Tutkimme radiaalisia aaltopaketteja rakentamalla paketin yksinkertaisimmasta monimutkaisempaan ja tarkastelemalla jokaisessa vaiheessa ilmeneviä ominaisuuksia. Käytämme tarkastelussa  $s$ -tyypin orbitaaleja, koska pallosymmetrisinä niistä muodostettu paketti on helppo mieltää sykkiväksi pallokuoreksi.

Yksinkertaisimmassa mahdollisessa tapauksessa vain yksi superposition kerroin eroaa nolasta. Tämä ei tietenkään ole varsinaisesti aaltopaketti, mutta selvyuden vuoksi käymme läpi myös sen ominaisuudet. Koska vain yksi kerroin eroaa nolasta, aaltofunktio on ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön ratkaisu, eli vedyn orbitaali, kerrottuna vaihetekijällä  $e^{-i\omega_n t}$ . Tällöin aaltopakettien kaikki mitattavat suureet eli operaattorien, kuten etäisyyden, liikemäärän ja energian, odotusarvot ovat ajasta riippumattomia. Toisin sanoen paketti ei muutu ajassa ja sen radiaalinen todennäköisyystiheys on

$$r^2 |R(r, t)| = |c_n|^2 |R_{n,0}(r)|^2. \quad (2.6)$$



Kuva 2.2: Ylhäällä: Vetyatomin orbitaalit 29s (vasemmalla), 30s (keskellä) ja 31s (oikealla). Alhaalla: Vastaavat tiheysjakaumat.

### 2.2.1 Kahden ominaistilan aaltopaketti

Yhdistämällä esimerkiksi vedyn orbitaalit 30s ja 31s saamme yksikertaisimman aaltopaketimme

$$R(r, t) = c_{30s} R_{30s}(r) e^{-i\omega_{30s}t} + c_{31s} R_{31s}(r) e^{-i\omega_{31s}t}. \quad (2.7)$$

Nyt todennäköisyystiheys on

$$\begin{aligned} r^2 |R(r, t)|^2 &= |c_{30s}|^2 |R_{30s}(r)|^2 + |c_{31s}|^2 |R_{31s}(r)|^2 \\ &\quad + c_{30s}^* c_{31s} R_{30s}^*(r) R_{31s}(r) e^{-i(\omega_{31s} - \omega_{30s})t} \\ &\quad + c_{31s}^* c_{30s} R_{31s}^*(r) R_{30s}(r) e^{i(\omega_{31s} - \omega_{30s})t}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Menettämättä tarkastelussa mitään fysikaalista informaatiota, voimme olettaa kertoimet  $c_{30s}$  ja  $c_{31s}$  reaalisiksi. Tiedämme myös, että radiaaliset aaltofunktiot ovat reaalisia, joten voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned} r^2 |R(r, t)|^2 &= |c_{30s}|^2 |R_{30s}(r)|^2 + |c_{31s}|^2 |R_{31s}(r)|^2 \\ &\quad + 2c_{30s} c_{31s} R_{30s}(r) R_{31s}(r) \cos[(\omega_{31s} - \omega_{30s})t]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Näemme heti, ettei aaltopaketti ole enää ajasta riippumaton ja että sen liikkeeseen liittyy kulmataajuus

$$\Delta\omega_{31s,30s} = \omega_{31s} - \omega_{30s} = \frac{E_{31s} - E_{30s}}{\hbar}, \quad (2.10)$$

jonka määrää tilojen välinen energiaero. Kuvista 2.3 ja 2.4 näkyy, kuinka aaltopaketti värähtelee kuvan 2.5 mukaisten kahden ääriaseman välillä taa-

juudella 232,0 GHz, joka vastaa tilojen energiaeroon liittyvää taajuutta

$$\begin{aligned}\nu_{31s,30s} &= \frac{E_{31s} - E_{30s}}{h} \\ &= (-114,19 \text{ cm}^{-1} + 121,93 \text{ cm}^{-1}) c = 232,0 \text{ GHz.}\end{aligned}\quad (2.11)$$

Kahden tilan aaltopaketin aikakehitys on siis hyvin yksinkertainen, mutta se tuo esille tärkeän perusasian: aikakehityksessä esiintyvä taajuus liittyy tilojen energiaeroon. Voimme selittää yksinkertaisuutta myös sillä, että tapaukselle löytyy klassinen vastaavuus. Tilanne, jossa elektroni kiertäisi klassisella ellipsiradalla ydintä, kuvaisi etäisyyden odotusarvon käyttäytymisen:  $r(t) = r_{avg}(1 - \varepsilon(\cos \omega t))$ . Taajuuteen liittyvää jakson aikaa kutsutaankin alan kirjallisuudessa klassiseksi ratajaksoksi (*engl. classical orbit period*).

### 2.2.2 Kolmen ominaistilan aaltopaketti

Kolmesta tilasta muodostetussa aaltopaketissa näemme oleellimmat ilmiöt, joita tarvitsemme kokeellisten spektrien tulkinnessa. Lisäämme kahden tilan aaltopakettiin vedyn orbitaalin 29s, jolloin radiaalinen aaltofunktio on

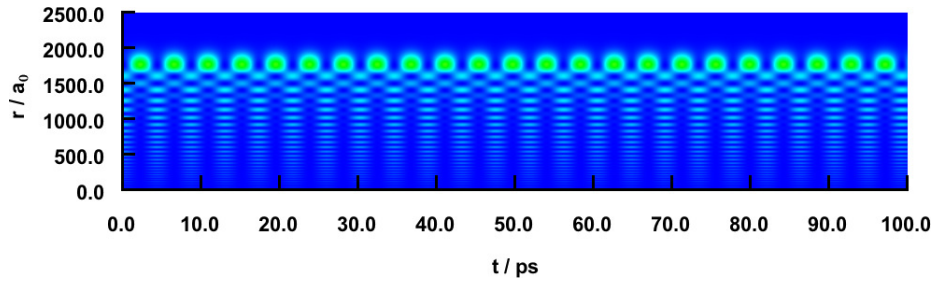
$$R(r, t) = c_{29s} R_{29s}(r) e^{-i\omega_{29s}t} + c_{30s} R_{30s}(r) e^{-i\omega_{30s}t} + c_{31s} R_{31s}(r) e^{-i\omega_{31s}t} \quad (2.12)$$

ja todennäköisyystiheys

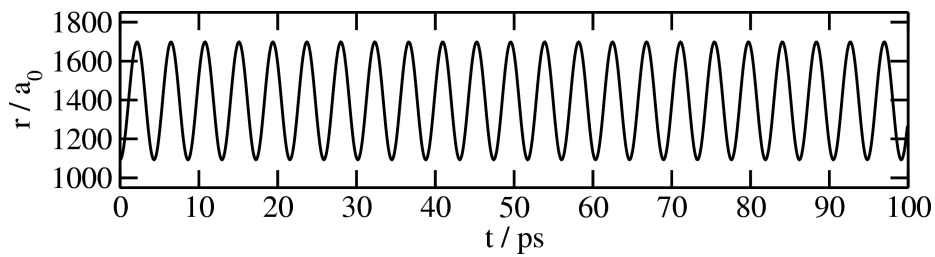
$$\begin{aligned}r^2 |R(r, t)|^2 &= |c_{29s}|^2 |R_{29s}(r)|^2 + |c_{30s}|^2 |R_{30s}(r)|^2 + |c_{31s}|^2 |R_{31s}(r)|^2 \\ &\quad + 2c_{29s}c_{30s} R_{29s}(r) R_{30s}(r) \cos [(\omega_{30s} - \omega_{29s})t] \\ &\quad + 2c_{30s}c_{31s} R_{30s}(r) R_{31s}(r) \cos [(\omega_{31s} - \omega_{30s})t] \\ &\quad + 2c_{29s}c_{31s} R_{29s}(r) R_{31s}(r) \cos [(\omega_{31s} - \omega_{29s})t].\end{aligned}\quad (2.13)$$

Todennäköisyystiheyteen liittyy kolme kulmataajuutta:  $\Delta\omega_{30s,29s}$ ,  $\Delta\omega_{31s,30s}$  ja  $\Delta\omega_{31s,29s}$ . Kirjoitamme nämä uudestaan merkitsemällä  $\Delta\omega_{30s,29s} = \omega_0$ ,  $\Delta\omega_{31s,30s} = \omega_0 - \delta\omega_0$  ja  $\Delta\omega_{31s,29s} = 2\omega_0 - \delta\omega_0$ , jolloin

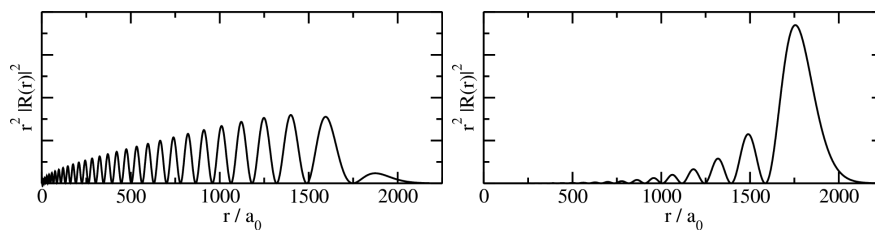
$$\begin{aligned}r^2 |R(r, t)|^2 &= |c_{29s}|^2 |R_{29s}(r)|^2 + |c_{30s}|^2 |R_{30s}(r)|^2 + |c_{31s}|^2 |R_{31s}(r)|^2 \\ &\quad + 2c_{29s}c_{30s} R_{29s}(r) R_{30s}(r) \cos [\omega_0 t] \\ &\quad + 2c_{30s}c_{31s} R_{30s}(r) R_{31s}(r) \cos [(\omega_0 - \delta\omega_0)t] \\ &\quad + 2c_{29s}c_{31s} R_{29s}(r) R_{31s}(r) \cos [(2\omega_0 - \delta\omega_0)t].\end{aligned}\quad (2.14)$$



Kuva 2.3: Vedyn  $30s$  ja  $31s$  orbitaaleista muodostetun aaltopaketin todennäköisyystiheyden aikakehitys.



Kuva 2.4: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{30s,31s}$  aikakehitys aaltopaketille, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista  $30s$  ja  $31s$ .



Kuva 2.5: Aaltopaketin, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista  $30s$  ja  $31s$ , ydintä lähinnä olevan (vasen),  $\langle r \rangle = 1093,5 a_0$ , ja ytimeistä kauimpana olevan (oikea),  $\langle r \rangle = 1698,0 a_0$ , tilanteen todennäköisyystiheys.

Jos peräkkäisten tilojen energiaero olisi vakio, kuten harmonisessa värähtelijässä,  $\delta\omega_0$  olisi nolla ja peräkkäisiin tiloihin liittyisi aina kulmataajuus  $\omega_0$ . Värähdysspektroskopian sanastossa  $\omega_0$  on harmoninen taajuus,  $\frac{1}{2}\frac{\delta\omega_0}{\omega_0}$  epäharmonisuustekijä ja  $2\omega_0 - \delta\omega_0$  ensimmäinen ylivärähdys. Kuvissa 2.6 ja 2.7 on esitetty aaltopaketin aikakehitys, josta näemme kaikki kolme taajuutta, jotka on esitetty myös kuvassa 2.8. Harmoninen värähtely on nähtävissä, mutta lisäksi amplitudi itsessään vaihtelee periodisesti kulmataajuudella  $\frac{1}{2}\delta\omega_0$ . Lisäksi niillä alueilla, joissa harmonisen värähtelyn amplitudi on pieni, voimme nähdä ylivärähdyksen.

Miksi näemme ylivärähdyksen ainoastaan, kun harmonisen värähdyksen amplitudi on pieni? Koska harmonisen värähtelyn amplitudi vaihtelee, mutta ylivärähdyksen amplitudi pysyy vakiona. Näemme tämän katsomalla kahta tilannetta, joista ensimmäisessä oletamme  $c_{29s}$ :n ja  $c_{31s}$ :n pieniksi ja toisessa taas  $c_{30s}$  pieneksi. Ensimmäisessä tapauksessa saamme

$$\begin{aligned} r^2|R(r, t)|^2 = & |c_{30s}|^2|R_{30s}(r)|^2 + \\ & + 2c_{30s}R_{30s}(r) \{c_{29s}R_{29s}(r) \cos[\omega_0 t] \\ & + c_{31s}R_{31s}(r) \cos[(\omega_0 - \delta\omega_0)t]\}, \quad (2.15) \end{aligned}$$

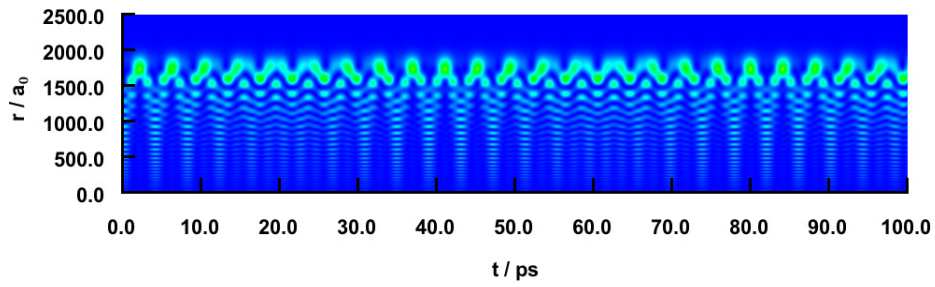
jossa on kaksi kulmataajuutta lähellä toisiaan muodostaen värähtelyn kulmataajuudella  $\omega_0 - \frac{1}{2}\delta\omega_0$ , jonka amplitudi vaihtelee kulmataajuudella  $\frac{1}{2}\delta\omega_0$  ( $\cos \alpha + \cos \beta = \cos \frac{1}{2}(\alpha + \beta) \cos \frac{1}{2}(\beta - \alpha)$ ). Toisesta tapauksesta saamme

$$\begin{aligned} r^2|R(r, t)|^2 = & |c_{29s}|^2|R_{29s}(r)|^2 + |c_{31s}|^2|R_{31s}(r)|^2 \\ & + 2c_{29s}c_{31s}R_{29s}(r)R_{31s}(r) \cos [(2\omega_0 - \delta\omega_0)t], \quad (2.16) \end{aligned}$$

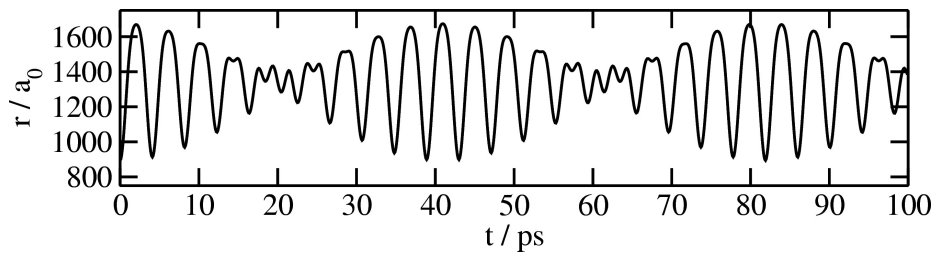
jonka värähtelyn amplitudi pysyy vakiona.

Todellisuudessa kertoimet  $c_{29s}$ ,  $c_{30s}$  ja  $c_{31s}$  ovat vakioita, mutta ensimmäinen tilanne syntyy (kuva 2.9 a), kun  $R_{29s}(r)$  ja  $R_{31s}(r)$  interferoivat toistensa kanssa konstruktiiivisesti samassa ja vastakkaisessa vaiheessa kuin ne interferoivat konstruktiiivisesti  $R_{30s}(r)$ :n kanssa. Toinen tilanne syntyy (kuva 2.9 b), kun  $R_{29s}(r)$  ja  $R_{31s}(r)$  interferoivat konstruktiiivisesti keskenään  $\pm\pi/2$  vaihe-erolla konstruktiiiviseen interferenssiin  $R_{30s}(r)$ :n kanssa.

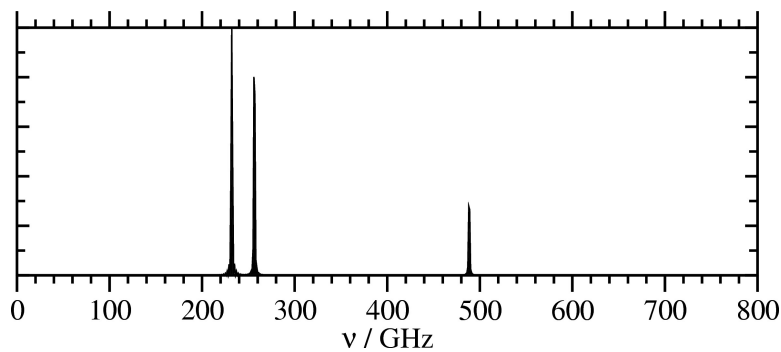
Toinen tapa ajatella kolmen ominaistilan paketissa tapahtuvaa harmonisen taajuuden amplitudin vaihtelua on aaltopaketin dispersio. Aluksi aaltopaketti on koossa ja se värähtelee harmonisella taajuudella. Ajan kuluessa aaltopaketti kuitenkin leviää ja värähtelyn amplitudi pienenee. Hetken päästä



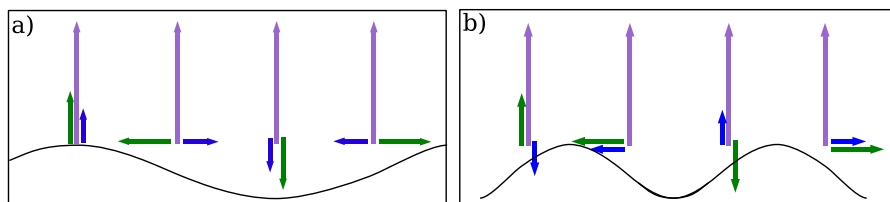
Kuva 2.6: Vedyn  $29s$ ,  $30s$  ja  $31s$  orbitaaleista muodostetun aaltopaketin todennäköisyystiheyden aikakehitys.



Kuva 2.7: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{29s,30s,31s}$  aikakehitys aaltopaketille, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista  $29s$ ,  $30s$  ja  $31s$ .



Kuva 2.8: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{29s,30s,31s}$  taajuusspektri aaltopaketille, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista  $29s$ ,  $30s$  ja  $31s$ .



Kuva 2.9: Yksinkertaistus kolmesta aaltofunktiosta koostuvan aaltopaketin interferensseistä: a) vaihevektori saa maksimi- ja minimiarvon kerran kierrossa, b) vaihevektori saa maksimi- ja minimiarvon kaksi kertaa kierrossa.

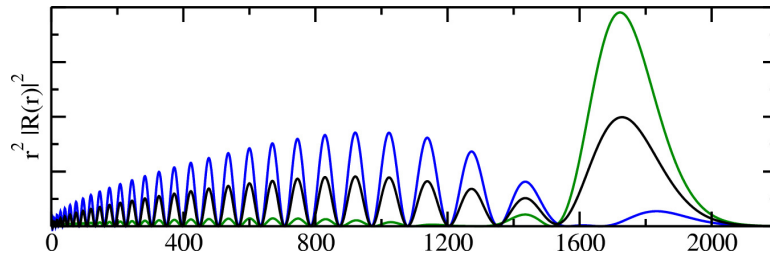
aaltopaketin alku- ja loppupää saavat toisensa kiinni ja interferoivat saaden aikaan ylivärähdyksen. Tämän jälkeen aaltopaketti alkaa muodostua uudelleen ja harmoninen värähtely tulee jälleen näkyviin. Tähän uudelleenmuodostumiseen kuluva aika kutsutaan alan kirjallisuudessa uudelleenmuodostumisajaksi (*engl. revival time*). Sekä uudelleenmuodostumisaika  $T_R$  että klassinen rajajakso  $T_{cl}$  voidaan nähdä myös kehittämällä paketin energia Taylorin sarjaksi keskimääräisen pääkvanttiluvun  $n_0$  ympärille poikkeman  $\Delta n$  suhteen (atomiyksiköissä) [4]

$$E(n_0, \Delta n) = -\frac{1}{2n_0^2} + \frac{1}{n_0^3}\Delta n - \frac{3}{2n_0^4}\Delta n^2 + \dots \quad (2.17)$$

ja muuttamalla kehitelmän termit vastaaviksi jaksonajoiksi

$$T_0 = 4\pi n_0^2, \quad T_{cl} = 2\pi n_0^3, \quad T_R = \frac{2\pi}{3}n_0^4. \quad (2.18)$$

Ennen siirtymistä kokeelliseen näkökulmaan tarkastelemme merkittävää eroa kahdesta ja kolmesta aaltofunktiosta muodostettujen aaltopakettien välillä. Siinä missä kahden aaltofunktion paketille löytyy klassinen vastine, kolmen aaltofunktion paketilta se puuttuu. Kvanttimekaaniset interferenssit tuhoavat klassisen kuvan. Selkeimmän esimerkin tästä saamme tarkastelemalla aaltofunktiota, joka vastaa kuvan 2.9 b) oikeanpuolimmaista kohtaa. Tässä tapauksessa  $R_{29s}(r)$ :n ja  $R_{31s}(r)$ :n vaiheet ovat  $\pi/2$  verran  $R_{30s}(r)$ :n vaihetta edellä. Huomaamme, että tarkasteltavan aaltofunktion todennäköisyystiheys on suora summa (jaettuna kahdella) aaltopaketin etäisyyden odotusarvon pienintä ja suurinta arvoa vastaavista todennäköisyystiheyksistä (kuva 2.10). Tarkasteltava aaltofunktio on nk. *“Schrödingerin kissa”*-tila, joka vastaisi klassisen fysiikan tilannetta, jossa elektroni on kahdessa paikassa - lähellä ja kaukana - yhtä aikaa.



Kuva 2.10: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{29s,30s,31s}$  pienintä (sininen), suurinta (vihreä) arvoa vastaavat todennäköisyystiheydet aaltopakettille, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista  $29s$ ,  $30s$  ja  $31s$ . Sekä “*Schrödingerin kissa*”-tila (musta), joka on yhtä aikaa sekä lähellä että kaukana.



## Luku 3

# Kokeelliset menetelmät

Tarkastelemme kokeisiin liittyviä ilmiöitä ja menetelmiä vedyn yhteydessä, vaikka vetyatomilla ei ole tehty kokeita. Vedyn avulla voimme käsitellä muutamia havainnollisia esimerkkejä ja vedyn yksinkertaisuudesta huolimatta esitetyt asia pätevät pääosin yleisesti Rydbergin tiloista koostuville aaltopaketeille.

Kuten aiemmin totesimme, teoriassa voimme valita aaltopaketin kertoimet vapaasti, kunhan ne täyttävät todennäköisyysnormituksen ehdon: aaltofunktion normi on yksi. Kokeissa kertoimien valinta vaikeutuu huomattavasti. On lähdettävä kokeiden ympäristön määräämästä alkutilasta muokkaamaan aaltofunktiota haluamaamme suuntaan. Aaltofunktion on jokaisessa vaiheessa reitillään alkutilasta lopputilaan noudatettava fysiikan lakeja. Lisäksi kokeissa käytettävät laitteet asettavat rajoituksia sille, kuinka voimme muokata aaltofunktiota.

### 3.1 Radiaalisten aaltopakettien virittäminen

Vedyn tapauksessa kokeiden alkutila on käytännössä aina sama. Koska atomilla ei ole värähdys- eikä rotaatiotiloja, eivätkä elektroniset viritystilat populoitu kokeiden lämpötiloissa ( $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$ ,  $T < 1000 \text{ K} \rightarrow e^{-E/kT} < 10^{-5}$ ), alkutila on aina vedyn  $1s$ -orbitaali. Yrittäessämme hallitusti siirtää elektronia perustilalta radiaalisen aaltopaketin korkeille elektronisille viritystiloille on paras vaihtoehto käyttää laser-pulsseja. Niillä on eräs erittäin tärkeä ominaisuus: pulssit ovat koherentteja eli kaikilla samantaajuisilla fotoneilla on sama aaltofunktio samassa vaiheessa. Tällöin koherentin pulssin vuorovai-

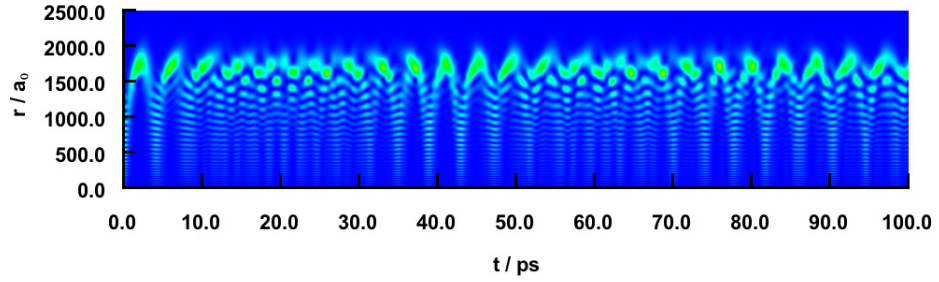
kuttaessa vetyatomien kanssa kaikkien atomien aaltofunktioiden amplitudit ja vaiheet muuttuvat samanlailla. Näin voimme tuottaa kokeellisesti mitattavan määrän samassa viritystilassa olevia atomeja.

Laser-pulssien käytössä on kuitenkin otettava huomioon, että ne aiheuttavat pääasiassa sähköisiä dipolisiirtymiä eli elektronin pyörimismääräkvanttiluku  $l$  voi kasvaa tai pienentyä vain yhdellä kvantilla,  $\Delta l = \pm 1$ . Jos haluaisimme virittää edellisessä kappaleessa rakennettuja pallosymmetrisiä aaltopaketteja, joutuisimme käyttämään välitilana alhaisen energian  $p$ -orbitaalia, ja siten kahta laser-pulssia, esitetyn valintasäännön takia. Kokeiden kannalta on kuitenkin helpompi käyttää yhtä pulssia ja virittää  $p$ -orbitaaleista muodostuva radiaalinen aaltopaketti.

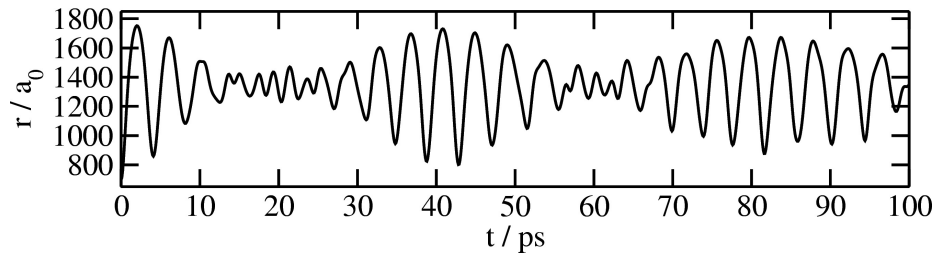
Laser-pulssilla luomamme radiaalisen aaltopaketin kertoimet riippuvat pulssin muodosta. Pulssin muodolla tarkoitetaan sen spektriä, toisin sanoen mitkä ovat eri taajuuksien suhteelliset osuudet. Pulssin spektri ei kuitenkaan siirry suoraan aaltopaketin spektriksi, vaan pulssin muotoa valitessamme on otettava huomioon siirtymän todennäköisyys. Dipolisiirtymän todennäköisyys vedyn perustilalta  $|1s\rangle$  viritystilalle  $|nl\rangle$  on näiden tilojen välisen dipolimomenttioperatorin matriisielementin neliö  $|\langle 1s|\hat{\mu}|nl\rangle|^2$ , joka on verrannollinen termiin  $n^{-3}$  [5].

Korkeilla viritystiloilla siirtymätodennäköisyyden riippuvuus pääkvanttiluvusta  $n$  on varsin pieni  $(n + \Delta n)^{-3} \approx n^{-3} (1 - 3\frac{\Delta n}{n} + \dots)$  ja atomin spektri vastaa lähes pulssin spektriä. Yleensä tämä helpottaa aaltopaketin muodostamista, koska pulssin muotoon ei tarvitse tehdä suuria (kertaluokan) korjauksia ja pulssia muokkaavalta laitteistolta vaaditaan vähemmän. Korkeiden viritystilojen etuna on myös pienempi energiaero peräkkäisillä kvanttiluvun arvoilla, joka johtaa hitaampaan aikakehitykseen ja laitteiston aikaerotuskyvyn vaatimukset pienenevät. Toisaalta hyvin korkeilla viritystiloilla siirtymätodennäköisyys lähestyy nopeasti nollaa ja näiden tilojen virittäminen suoraan perustilalta vaikeutuu nopeasti.

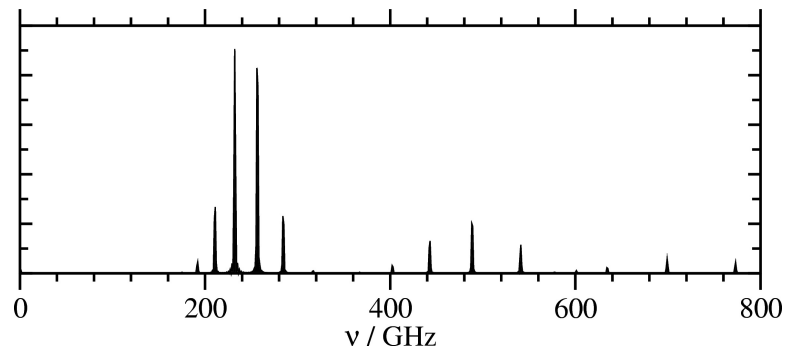
Tyypillinen kokeissa käytettävän laser-pulssin muoto on gaussinen eli Gauszin funktion muotoinen:  $I(\omega) \propto e^{-\alpha(\omega-\omega_c)^2}$ . Kuvissa 3.1 ja 3.2 on esitetty gaussisen pulssin virittämän aaltopaketin aikakehitys. Pulssin energian keskiarvo on valittu vastaamaan perustilan ja  $30p$ -orbitaalin välistä energiaeroa  $\omega_c = 199\,555\text{ cm}^{-1}$  ja pulssin puoliarvon leveys (FWHM) on  $25,00\text{ cm}^{-1}$ . Aaltopaketin saamat kertoimet on esitetty taulukossa 3.1.



Kuva 3.1: Gaussisella laser-pulssilla viritetyn vedyn aaltopaketin todennäköisyystiheyden aikakehitys. Pulssin energian keskikohta on  $199\,555\text{ cm}^{-1}$  ja puoliarvon leveys (FWHM)  $25\text{ cm}^{-1}$ .



Kuva 3.2: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{gauss}$  aikakehitys vedyn aaltopaketille, joka on viritetty gaussisella laser-pulssilla. Pulssin energian keskikohta on  $121,93\text{ cm}^{-1}$  ja puoliarvon leveys (FWHM)  $25\text{ cm}^{-1}$ .



Kuva 3.3: Etäisyyden odotusarvon  $\langle r \rangle_{gauss}$  taajuusspektri aaltopaketille, joka on viritetty gaussisella laser-pulssilla. Pulssin energian keskikohta on  $121,93\text{ cm}^{-1}$  ja puoliarvon leveys (FWHM)  $25\text{ cm}^{-1}$ .

Näemme gaussisessa aaltopaketissa samat ilmiöt kuin kolmesta aaltofunktiosta koostuvassa aaltopaketissa: harmonisen värähdyksen, ylivärähdyksen ja harmonisen värähdyksen amplitudin vaihtelun. Lisäksi näemme korkeamman kertaluvun ylivärähdyksiä, jotka näkyvät kuvassa 3.3. Taajuusspektrissä näemme harmonisen värähdyksen ja sen epäharmonisuuden piikkeinä 211, 232, 257 ja 285 GHz:n taajuuksilla. Ensimmäisen kertaluvun ylivärähdykset näkyvät 443, 489 ja 541 GHz:n taajuuksilla ja toisen kertaluvun 700 ja 773 GHz:n taajuuksilla. Se, ettei harmonisen värähdyksen siirtymien väli kasva lineaarisesti, on seurausta korkeamman kertaluvun epäharmonisuudesta.

Taulukko 3.1: Gaussisella laser-pulssilla viritetyn vedyn aaltopaketin aaltofunktioiden kertoimet. Pulssin energian keskikohta on  $199\,555\text{ cm}^{-1}$  ja puoliarvon leveys (FWHM)  $25\text{ cm}^{-1}$ .

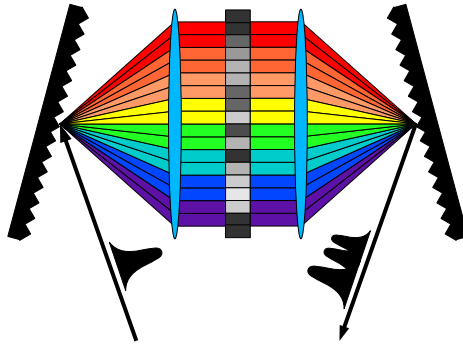
$c_{27}$	=	0,024	$c_{31}$	=	0,456
$c_{28}$	=	0,191	$c_{32}$	=	0,206
$c_{29}$	=	0,526	$c_{33}$	=	0,068
$c_{30}$	=	0,657	$c_{34}$	=	0,018

## 3.2 Laser-pulssien muokkaus

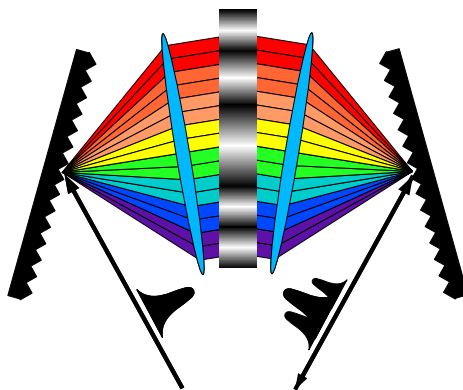
Laser-pulssin muodolla voimme määrätä aaltopaketin muodon, joten on tarpeellista pystyä muokkaamaan pulssin muotoa. Elektronisia aaltopaketteja virittävien pulssien täytyy olla ajallisesti hyvin lyhyitä. Jos pulssin pituus on liian pitkä, aaltopaketti ehtii liikkua pulssin aikana ja se leviää tarkoituksettomasti. Elektronisille aaltopaketeille pulssien kestot ovat femtosekuntien, enintään pikosekuntien, luokkaa. Kun pulssin muotoa muokataan se tyypillisesti leviää ajallisesti, joten muokattavan pulssin täytyy olla vielä lyhyempi, esim. kymmeniä femtosekunteja.

Tarkastelemme lyhyesti kahta tapaa muokata laser-pulssia: LCM ja AOM. Kummatkin perustuvat siihen, että pulssi ensin hajotetaan eri taajuuksiin hilalla. Hilasta diffraktoituvat taajuudet ohjataan linssin tai peilin avulla samansuuntaisina optisesti aktiiviseen materiaaliin, joka muokkaa pulssin muotoa. Muokkauksen jälkeen pulssi kootaan linssin tai peilin avulla toiselle hilal-

le tuloksena muokattu pulssi. Optisesti aktiivisen materiaalin vuorovaikutusta laser-säteen kanssa pystytään muokkaamaan kunkin taajuuden kohdalta erikseen. LCM (*Liquid Crystal Modulator*) ja AOM (*Acousto-Optical Modulator*) eroavat juuri tässä suhteessa toisistaan. LCM-menetelmässä (kuva 3.4) käytetään nestekidekennoa, jossa jokaista pikseliä voidaan säätää erikseen. AOM-menetelmässä (kuva 3.5) akustisilla radiotaajuuksilla luodaan optisesti aktiivisen materiaalin tihentymistä ja harventumista diffraktiokuvio, josta eri taajuudet diffraktoituvat eri tavalla. Nykyisillä menetelmillä pystytään muokkaamaan sekä pulssin amplitudeja että vaihteita. [6]



Kuva 3.4: LCM-menetelmä, jossa laser-pulssin hilalla erotettuja taajuuksia muokataan nestekidekennolla.



Kuva 3.5: AOM-menetelmä, jossa optisesti aktiiviseen materiaaliin luodaan akustisilla aalloilla diffraktiokuvio.

### 3.3 Laser-pulssien karakterisointi

Pelkästään kyky muokata pulsseja ei riitä, koska alkuperäinen pulssi ei välttämättä ole olettamamme muotoinen tai muokkauksessa tapahtuu jokin virhe. Meidän on kyettävä tarkastamaan muokkaamamme laser-pulssin amplitudi sekä vaihe. Tähän tarkoitukseen sopii FROG- (*frequency-resolved optical gating*) tai XFROG-menetelmä (*cross-correlation FROG*).

Perusideana FROG-menetelmissä (kuva 3.6) on käyttää hyväksi kahden laser-pulssin korrelaatiota. Toinen pulssi on mitattava pulssi ja toinen suodatinpuls- si (*engl. gate pulse* tai vertailupuls- si, *engl. reference pulse*). Suodatin- pulssi kulkee säädettävän viivelinjan (*engl. delay line*) läpi ja saa viiveen  $\tau$ . Kummatkin pulssit ohjataan epälineaariseen kiteeseen (taajuuskahdennus- kide, *engl. doubling crystal* tai Kerrin porttiin, *engl. Kerr-gate*), jossa ne vuorovaikuttavat epälineaarisesti muodostaen uuden pulssin. Uusi pulssi oh- jataan spektrometrille ja sen intensiteetti mitataan jokaiselle aallonpituudel- le. Vastaava menettely toistetaan useille eri suodatinpulssin viiveille, joten saamme intensiteetin taajuuden ja viiven funktiona eli FROG- tai XFROG- jäljen (*engl. FROG trace*). Taajuuskahdennuskidettä käytettäessä saadaan epälineaarisen prosessin tuloksena signaalipulssi

$$E_{sig}^{SHG}(t, \tau) = [E(t)]^2 E_{gate}^*(t - \tau), \quad (3.1)$$

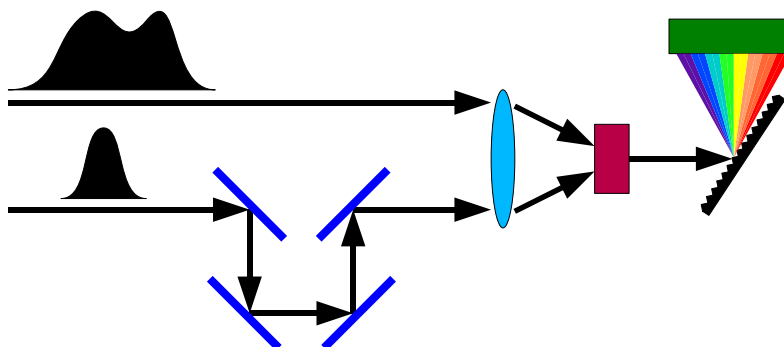
jossa  $E(t)$  vastaa mitattavan pulssin ja  $E_{gate}(t - \tau)$  viivytetyn suodatinpuls- sin sähkökenttää. Mitatuksi intensiteetiksi saadaan

$$I(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{sig}^{SHG}(t, \tau) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.2)$$

eli signaalipulssin Fourierin muunnoksen neliö. Intensiteetistä voidaan las- kea iteratiivisin menetelmin mitatun pulssin amplitudit ja vaiheet yksiselit- teisesti. FROG-menetelmässä käytetään suodatinpulssina mitattavaa pulssia itseään ja XFROG-menetelmässä jotakin jo tunnettua pulssia. [7, 8, 9]

### 3.4 Elektronisten aaltopakettien karakterisointi

Elektronisten aaltopakettien mittaamisessa on aiemmin käytetty fotoionisaa- tiota hyödyntävää “viritä ja koeta” -menetelmää (*engl. pump and probe*). Täs- sä menetelmässä ensimmäisellä laser-pulssilla viritetyn aaltopakettin elektro- ni irroitetaan toisella viivästetyllä laser-pulssilla. Elektroni ja ioni ohjataan



Kuva 3.6: XFROG-menetelmä: Suodatinpulssi kulkee viivelinjan läpi epälineaariseen kiteeseen, jossa se interferoi mitattavan pulssin kanssa muodostaen signaalipulssin. Signaalipulssin spektri mitataan spektrometrillä.

sähkökentän avulla ilmaisimille ja niiden lentoajat mitataan (*engl. time-of-flight -spectroscopy*). Atomin eri elektronisilta tiloilta irtoavilla elektroneilla kuluu eri määrä energiaa ionisaatioon, joten ne saavat eri määrän kineettistä energiaa. Tällöin elektroneilla on myös eri lentoaika ilmaisimelle, jonka perusteella ne voidaan erottaa toisistaan. Menetelmällä voidaan siis mitata eri tilojen populaatioita eli aaltopaketin kertoimien amplitudin neliöitä, muttei vaihetta. Menetelmä kärsii myös huonosta signaali-kohina -suhteesta: Rydbergin tilojen pienen ionisaatiotodennäköisyyden takia vain pieni osa elektroneista ionisoituu. [5, 10]

“Viritä ja koeta” -menetelmää herkempi on valikoiva sähkökentäionisaatio (*engl. Selective Field Ionization, SFI tai State Selective Field Ionization, SSFI*), jossa atomi ionisoidaan laser-pulssin asemasta sähkökentällä. Alussa sähkökenttää ei ole tai se on hyvin pieni, joten atomin tilat ovat muuttumattomat. Sähkökenttää voimistetaan nopeasti, jolloin elektroneihin vaikuttava potentiaali muuttuu ja elektronit irtoavat eri tiloilta vaiheittain. Tapahtumaa voidaan ajatella klassisesti siten, että elektroni on potentiaaliukuopassa, jonka toista laitaa lasketaan ja toista nostetaan tietyllä nopeudella (kuva 3.7). Kun elektronin energia on riittävä, se pääsee karkaamaan potentiaaliukuopan laskevasta päästä. Eri elektronisilla tiloilla on eri energia ja siksi elektronit lähtevät eri aikaan, joten lentoajan perusteella voidaan erottaa eri tiloilta lähtevät elektronit. Tässä menetelmässä elektronit ionisoituvat varmasti, joten signaali-kohina suhde on hyvä. [11]

Kummallakaan edellä esitetyllä menetelmällä, “viritä ja koeta” -menetelmäl-



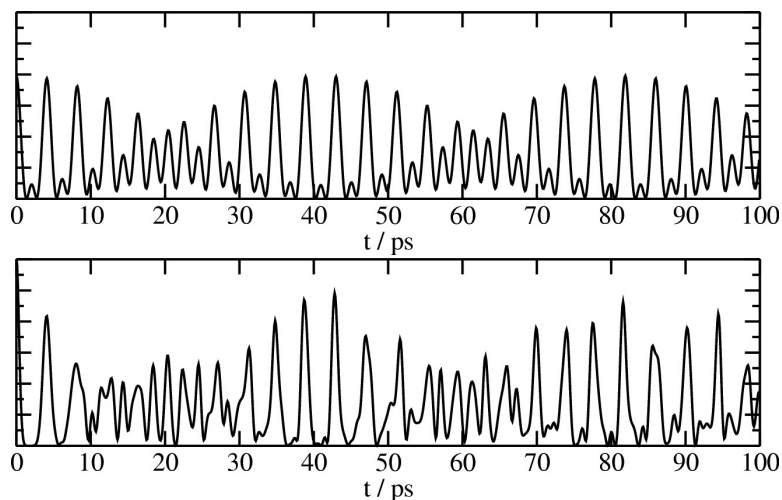
Kuva 3.7: Yksinkertaistus valikoivasta sähkökenttä ionisaatiosta. Vasemmalta alkutila ja oikealla tilanne, jossa ensimmäinen elektroni pääsee karkaamaan atomista.

lä tai valikoivalla sähkökenttäionisaatiolla, ei voida saada tietoa aaltopaketin dynamiikasta vaan ainoastaan tilojen populaatioista. Käyttämällä hyväksi kahden aaltopaketin interferenssiä voimme tarkastella aaltopaketin aikakehitystä. Optisessa Ramseyen menetelmässä jaetaan aaltopaketin virittävä laserpulssi kahdeksi pulssiksi, joista toisen annetaan virittää haluttu Rydbergin aaltopaketti ja toinen ohjataan viivelinjaan. Viritetyn Rydbergin aaltopaketin annetaan kehittyä ajassa, kunnes valitun viiveen kuluttua viivelinjan läpi kulkenut pulssi saapuu atomiin ja virittää uuden aaltopaketin. Nyt atomissa on kaksi samanlaista aaltopakettia ja ne interferoivat keskenään. Jos ensimmäisenä atomiin tullut pulssi on samassa vaiheessa toisen pulssin kanssa, aaltopaketit interferoivat konstruktiiivisesti ja aaltopaketin muodostavien tilojen populaatiot kaksinkertaistuvat. Jos paketit ovat vastakkaisessa vaiheessa, ne tuhoavat toisensa ja elektronit palaavat lähtötilaan. Ionisoimalla Rydbergin tilat joko laser-pulssilla tai sähkökentällä ja mittaamalla ioni- tai elektronisignaalia viiveen suhteen saadaan tietoa aaltopaketin aikakehityksestä. Kuvassa 3.8 on annettu simuloitu esimerkki ionisignaalin aikakehityksestä, kun optinen taajuuteen liittyvä hyvin nopea oskillaatio on keskiarvoistettu pois. [12]

Optisella Ramseyen menetelmällä pystymme siis tutkimaan aaltopaketin dynamiikkaa, mutta emme silti pysty suoraan saamaan aaltopaketin kertoimien amplitudeja ja vaiheita. T.C. Weinacht *et al.* [13] kehittivät menetelmän, jolla tämä pystytään tekemään aaltopaketille, joka on muodostettu degeneroitumattomista tiloista. Menetelmä perustuu optiseen Ramseyen menetelmään. Ensimmäinen laser-pulssi, jonka muoto eli amplitudit ja suhteelliset vaiheet on muokattu halutuiksi, saa aikaan aaltopaketin

$$\Psi_a(t) = \sum_i a_i e^{i\delta_i} \psi_i e^{-i\omega_i t} \quad (3.3)$$





Kuva 3.8: Ylhäällä: Optisessa Ramseyn menetelmässä mitattava autokorrelaatiofunktio aaltopaketille, joka on muodostettu vedyn orbitaaleista 29s, 30s ja 31s. Alhaalla: Autokorrelaatiofunktio aaltopaketille, joka on viritetty gaussisella laser-pulssilla. Pulssin energian keskikohta on  $121,93 \text{ cm}^{-1}$  ja puoliarvon leveys (FWHM)  $25 \text{ cm}^{-1}$ .

ja toinen,  $\tau$ :n verran viivästetty, pulssi

$$\Psi_b(t) = e^{-i\omega_{gs}\tau} \sum_i b_i \psi_i e^{-i\omega_i(t-\tau)}. \quad (3.4)$$

Kertoimet  $a_i$  ja  $b_i$  ovat reaalisia ja ainoastaan ensimmäiseen pulssiin on luotu suhteelliset vaihe-erot  $\delta_i$ . Kuten optisessa Ramseyn menetelmässä tilojen populaatiot

$$P_i(\tau) = |a_i|^2 + |b_i|^2 + 2|a_i||b_i| \cos[(\omega_i - \omega_{gs})\tau - \delta_i] \quad (3.5)$$

mitataan valikoivalla sähkökenttäionisaatiolla. Tilojen populaatio vaihtelee optisella taajuudella, joka on lähtötilan ja aaltopaketin viritetyn tilan energiaero. Tämä energiaero on huomattavasti aaltopaketin eri tilojen välistä energiaeroa suurempi ja siten myös siihen liittyvä taajuus. Suurempi taajuus on vaikeampi mitata, joten T.C. Weinacht *et al.* kehittivät edelleen menetelmää. Mittauksessa summataan yli useiden yksittäisten mittausten. Jos yksittäisten mittausten välisien laser-pulssien suhteelliset vaiheet eivät ole kiinnitettyt, kosinitermiin tulee satunnainen vaihesiirtymä ja se keskiarvoistuu nollassi. Tällöin populaation keskiarvoksi mittausten yli saamme

$$\langle P_i \rangle = |a_i|^2 + |b_i|^2 \quad (3.6)$$

ja populaation varianssiksi

$$\Delta P_i = \sqrt{2}|a_i||b_i|. \quad (3.7)$$

Kahden tilan populaatioiden tulon keskiarvo

$$\langle P_i P_j \rangle = (|a_i|^2 + |b_i|^2)(|a_j|^2 + |b_j|^2) + 2|a_i||b_i||a_j||b_j| \cos[(\omega_i - \omega_j)\tau - \delta_{ij}] \quad (3.8)$$

vaihtelee kulmataajuudella  $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$ , joka on siis aaltopaketin eri tilojen väliseen energiaeroon liittyvä alhainen kulmataajuus. Yhdistämällä edelliset yhtälöt korrelaatiofunktioiksi

$$r_{ij} = \frac{\langle P_i P_j \rangle - \langle P_i \rangle \langle P_j \rangle}{\Delta P_i \Delta P_j} = \cos(\omega_{ij}\tau - \delta_{ij}) \quad (3.9)$$

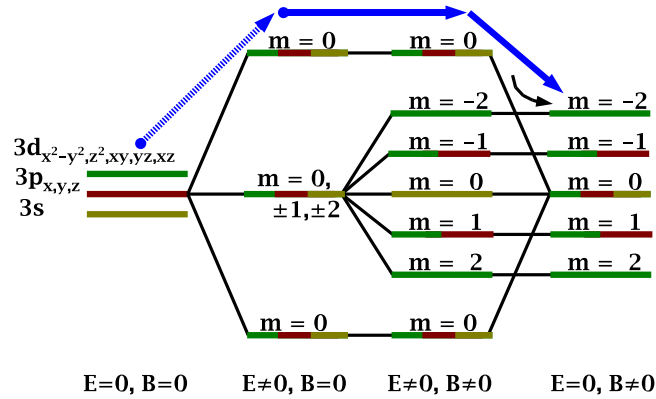
saamme tilojen kertoimien suhteellisen vaihe-eron  $\delta_{ij} = \delta_i - \delta_j$  sovittamalla mittauksista saatava  $r_{ij}$  kosinifunktioon. Nyt olemme saaneet aaltopaketin kertoimien amplitudit ja suhteelliset vaiheet, joten aaltofunktio on täysin määritelty.

### 3.5 “Keplerin” aaltopaketit

Olemme tähän mennessä tarkastelleet vain radiaalisia aaltopaketteja, joissa paketti muodostetaan etäisyyden suhteen. Käsittelemme seuraavaksi aaltopaketteja, jotka ovat aaltopaketteja kaikissa kolmessa ulottuvuudessa. Atomien tapauksessa koordinaatit ovat etäisyys- sekä kaksi kulmakoordinaattia. Kutsumme näitä paketteja “Kepler”-aaltopaketeiksi, koska niiden klassinen vastine olisi elektroni klassisella ellipsiradalla eli Keplerin radalla (kuten planeetat auringon ympärillä).

Stroud *et al.* kuvaavat kahdessa julkaisussa Keplerin paketin luomisen. He lähtevät [14, 15] muokkaamaan aaltopakettia kehämäisestä tilasta (*engl. “circular” state*). Kehämäisen tilan aaltofunktiossa  $|m| = l = n - 1$  eli pyörimismääräkvanttiluku  $l$  saa suurimman mahdollisen arvonsa, mutta pyörimisen suuntaa ei ole määrätty,  $m = \pm l$ . Keplerin paketin luomiseen tarvitaan kehämäinen tila, jossa pyörimisen suunta on myös määrätty eli  $m = l = n - 1$ . Tällaisen tilan luomiseen voidaan käyttää Haren *et al.*:n kuvaamaa menetelyä [16].

Hare *et al.* [16] käyttävät sekä sähkö- että magneettikenttää poistamaan samaan pääkvanttilukuun liittyvien tilojen degeneraatiot. Aluksi kytketään

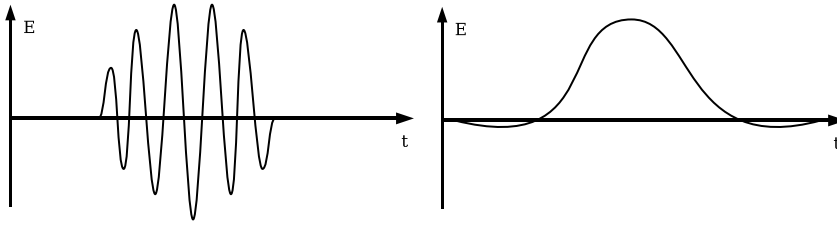


Kuva 3.9: Kehämäisen tilan luominen muuttuvan sähkö- ja magneettikentän avulla.

sähkökenttä päälle, jotta Starkin ilmiö poistaa eri pyörimismääräkvanttiluvun  $l$  degeneraatiot (kuva 3.9). Sopivalla laser-pulssilla viritetään elektronit halutun pääkvanttiluvun  $n$  ylimmälle energia tilalle (kuvan 3.9 sinisen nuolen alku). Sähkökenttää heikennetään tasaisesti samaan aikaan kuin magneettikenttää voimistetaan. Sähkökentässä olleet Starkin ilmiön tilat alkavat muuttua magneettikentän vaikutuksesta Zeeman ilmiön tiloiksi. Sähkökentän ylin tila muuttuu magneettikentän ylimmäksi tilaksi ilman tilojen välistä siirtymiä (kuvassa 3.9 sininen nuoli) ja elektronit saadaan siirrettyä yhdelle ainoalle tilalle, jonka pääkvanttiluku on  $n$ , pyörimismääräkvanttiluku  $l = l_{max} = n - 1$  ja magnetinen kvanttiluku  $m = l = n - 1$ . Tilan klassinen vastine olisi elektroni ympyräradalla.

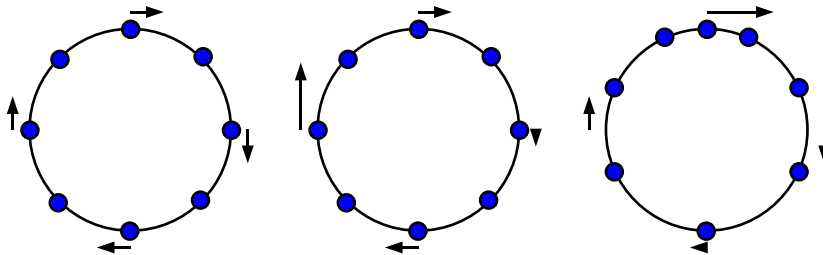
Saatuamme kehämäisen tilan jatkamme Keplerin paketin muodostamista. Kehämäinen tila on yksi ainoa tila eikä siten muodosta aaltopakettia. Tilan muuttamiseen aaltopakettiksi voimme käyttää puoliaaltopulseja (*engl. half-cycle pulses, HCP*). Puoliaaltopulssi on laser-pulssi, joka muodostuu yhdestä aallon puolikkaasta siten, ettei sähkökenttä koskaan osoita kuin yhteen suuntaan (kuva 3.10). Itseasiassa puoliaaltopulssi sisältää hyvin heikon hännän, joka osoittaa eri suuntaan kuin varsinainen pulssi. Tämä poikkeaa huomattavasti tavallisesta laser-pulssista, jossa sähkökentän suunta vaihtelee useita kertoja puolelta toiselle pulssin kestäessä.

Koska puoliaaltopulssissa sähkökenttä on ainoastaan yhteen suuntaan, se aiheuttaa elektronille impulssin vastakkaiseen suuntaan. Riippuen elektronin paikasta sen liikemäärä muuttuu eri tavalla ja pyörimismäärä muuttuu yhdestä ainoasta luvusta jakaumaksi muodostaen paketin. Tätä voidaan ha-



Kuva 3.10: Vasemmalla: Tavallinen laser-pulssi, jossa sähkökentän suunta vaihtelee useasti puolelta toiselle pulssin aikana. Oikealla: Puoliaaltopulssi, jossa sähkökenttä on ainoastaan yhteen suuntaan koko pulssin ajan.

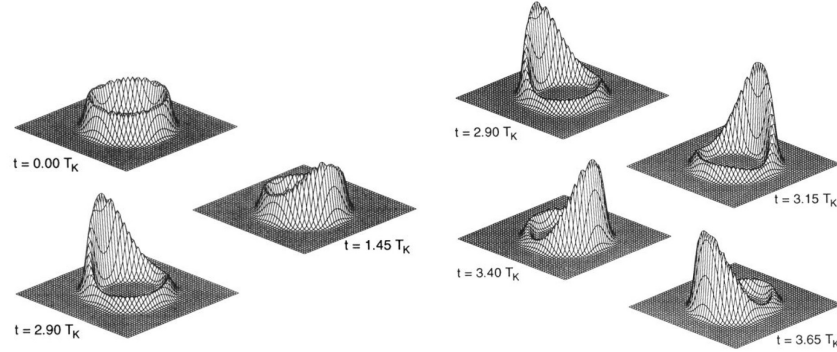
vainnollistaa klassisesti kuvan 3.11 avulla. Aluksi elektronit pyörivät vakionopeudella ytimen ympäri, kunnes puoliaaltopulssi muuttaa välittömästi niiden liikemääriä. Hetken päästä nopeammat elektronit ottavat kiinni hitaammat ja muodostuu todennäköisyystihentymä. Oleellista puoliaaltopulssin käytössä on, ettei pulssin kesto saa olla liian pitkä, sillä muutoin liikemäärä ei muutu tarpeeksi nopeasti ja paketti leviää. Kuvassa 3.12 on esitetty Gaetan *et al.*:n simuloima Keplerin paketin liike [14].



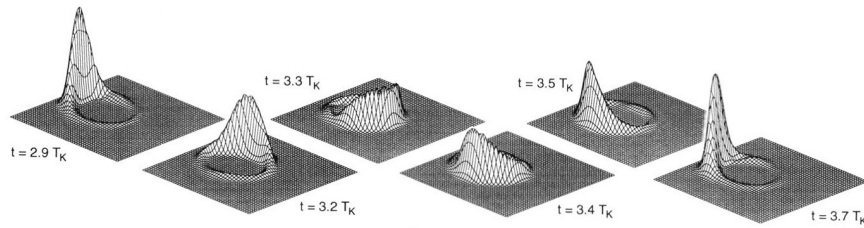
Kuva 3.11: Yksinkertaistus puoliaaltopulssin vaikutuksesta klassisiin elektroneihin. Vasemmalla: Elektronit ympyräradalla ennen puoliaaltopulssia ja niiden liikemäärät. Keskellä: Elektronit heti puoliaaltopulssin jälkeen. Oikealla: Elektronit hetken puoliaaltopulssin jälkeen.

Edellä esitetyn Keplerin paketin liike tapahtuu ympyräradalla, jos pulssi on tarpeeksi heikko. Mitä voimakkaampi pulssi sitä suurempi on poikkeama ympyräradalta. Toinen tapa poikkeuttaa paketti ympyräradalta ja saada se kiertämään ellipsirataa on Bromagen *et al.*:n [15] kuvaama tapa käyttää heikkoa sähkökenttää. Kun sähkökenttä kytketään päälle radan elliptisyys kasvaa ajan kuluessa, kunnes kenttä kytketään pois ja paketti jatkaa kuluaan saavuttamallaan radalla. Toinen vaihtoehto on muokata alkuperäistä kehämäistä tilaa sähkökentällä elliptiseksi ennen puoliaaltopulssia. Kuvassa

3.13 on esitetty Gaetan *et al.*:n simuloima Keplerin paketin liike elliptisellä radalla [14].



Kuva 3.12: Vasemmalla: Ympyräradalla olevan Keplerin paketin muodostuminen puoliaaltopulssin jälkeen. Oikealla: Paketin yksi kierros ytimen ympäri. ( $T_K = T_{cl}$  = klassinen ratajakso)

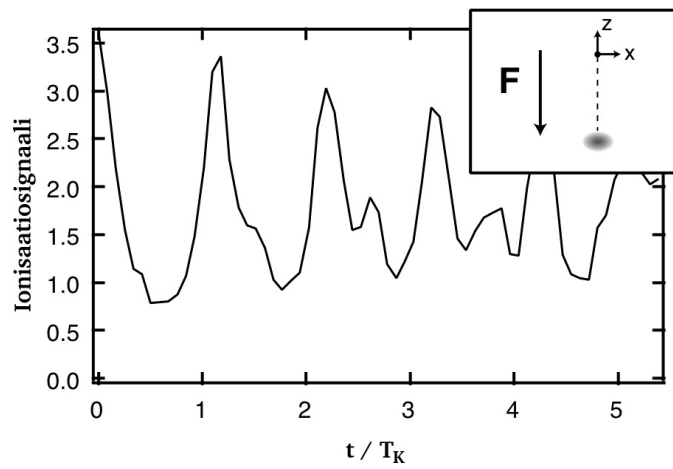


Kuva 3.13: Elliptisellä radalla olevan Keplerin paketin yksi kierros ytimen ympäri.

### 3.6 Puoliaaltopulsseilla mittaaminen

Mitatessamme puoliaaltopulsseilla Keplerin paketteja pystymme tarkastelemaan pulssin liikettä sen radalla. Puoliaaltopulsseilla mittaaminen tapahtuu “viritä ja koeta” -menetelmällä, jossa ensimmäinen puoliaaltopulssi muodostaa Keplerin paketin ja toinen viivytetty pulssi pyrkii ionisoimaan atomin. Riippuen paketin paikasta radallaan sekä keskimääräisen liikemäärävektorin suuruus että suunta vaihtelevat. Tällöin puoliaaltopulssin tuottaman impulssin eli liikemäärävektorin muutoksen ja paketin liikemäärävektorin summa ratkaisevat ionisoitumistodennäköisyyden. Jos ne osoittavat samaan suuntaan ionisoitumistodennäköisyys on suurempi kuin niiden osoittaessa eri

suuntaan. Kuvassa 3.14 on esitetty puoliaaltopulssin aiheuttama ionisaatio-signaali ajan funktiona. Ajan hetkellä nolla paketin liikemäärä ja pulssin impulssi ovat samaan suuntaan ja ionisaatio-signaali on voimakkaimmillaan. Puolen Keplerin jakson  $T_K$  jälkeen tilanne on päinvastainen ja ionisaatio-signaali on pienimmillään. Yhden kokonaisen Keplerin jakson jälkeen paketin liikemäärävektori ja pulssin impulssi ovat jälleen samaan suuntaan ja signaalissa näkyy toinen maksimi. Ajan kuluessa signaalin jaksollisuus häviää paketin dispersion vaikutuksesta, kunnes se muodostuu uudestaan, kuten radiaalisten aaltopakettien tapauksessakin. [15]



Kuva 3.14: (Natriumin) Keplerin aaltopaketin ionisaatio-signaalin aikakehitys, kun sitä ionisoidaan puoliaaltopulssilla (muokattu viitteestä [15]).

## Luku 4

# Atomit

Siirryttäessä vedystä monielektronisiin atomeihin ja molekyyliin teoreettinen käsittely monimutkaistuu huomattavasti elektronien välisten vuorovaikutuksen takia. Koska tarkkaa ratkaisua ei ole olemassa, joudumme käyttämään laskennallisia menetelmiä, lähinnä monikanavaista kvanttihäiriösirontateoriaa (*engl. multichannel quantum-defect theory, MQDT*).

Monielektronisissa systeemeissä voimme käsitellä Rydbergin tiloja Rydberg-elektronin ja positiivisesti varatun ionisen ytimen välisenä ongelmana. Rydberg-elektroni ja ydin vuorovaikuttavat toistensa kanssa pääasiassa Coulombin vuorovaikutuksen kautta siten, että ioninen ydin on pistevaraus, joka aiheuttaa voiman Rydbergin elektronille. Loppuosa vuorovaikutuksesta on Rydbergin elektronin sirontaa äärellisen kokoisesta ytimestä, joka aiheutuu Rydbergin elektronin pienestä peitosta ytimen elektronien kanssa. Sironta voi muuttaa joko ytimen ja Rydbergin elektronin tilaa tai jopa ionisoida systeemin.

### 4.1 Monikanavainen kvanttihäiriösirontateoria

Perinteisesti monielektronisten atomien laskenta perustuu *ab initio*-menetelmiin, esimerkiksi Hartree-Fock- tai konfiguraatiovuorovaikutus -menetelmiin. Ne toimivat hyvin perustilalle ja matalille viritystiloille, koska ne olettavat elektronikorrelaation pieneksi verrattuna muihin vuorovaikutuksiin ja tilojen sekoittumisen vähäiseksi. Ne eivät kuitenkaan sovellu korkeiden Rydbergin tilojen laskemiseen, koska Rydbergin elektroni ei täytä edellä mainittuja oletuksia. Erityisesti jatkumotilojen sisällyttäminen laskuihin tuottaa ongel-

mia.

Monikanavainen kvanttihäiriösirontateoria (MQDT) käyttää ongelman fyysikaalista luonnetta hyväksi ja kuvaa systeemiä ionisen ytimen ja Rydbergin elektronin vuorovaikutuksena. Rydbergin elektronin kantafunktioiksi valitaan aaltofunktiot, jotka ovat Schrödingerin yhtälön ratkaisuja, kun potentiaalina on ionisen ytimen aiheuttama pistemäinen efektiivinen potentiaali. Vedyn tapauksessa potentiaali on pelkkä ytimen aiheuttama Coulombin potentiaali, mutta monielektronisessa atomissa potentiaali riippuu ionisen ytimen rakenteesta. Lisäksi ioninen ydin muuttaa vedyn ortogonaaliset ratkaisut kytkeytymään keskenään.

MQDT:ssä ionisen ytimen elektronien aaltofunktioiden ei oleteta ylettyvän tietyn etäisyyden  $r_c$  ulkopuolelle. Tällöin ionisen ytimen ja Rydbergin elektronin vuorovaikutus on tämän etäisyyden ulkopuolella klassisen fysiikan varjostettu Coulombin vuorovaikutus. Etäisyyden  $r_c$  sisäpuolella ytimen, ytimen elektronien ja Rydbergin elektronin vuorovaikutus käsitellään kvanttimekaanisena vuorovaikutuksena. Oletamme että Rydbergin elektronin aaltofunktio on erotettavissa radiaaliseen ja kulmaosaan. Kulmaosa on, kuten vedyllekin, palloharmoninen funktio  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Ionisen ytimen eli etäisyyden  $r_c$  ulkopuolella radiaalisesti Schrödingerin yhtälöksi saadaan atomiyksiköissä ( $m_e = \hbar = 1$ )

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \psi_l(r, E) = E\psi_l(r, E), \quad (4.1)$$

Kirjoitetaan yhtälö uudestaan muotoon

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi_l(r, E) + \overbrace{\left( E + \frac{Z_{eff}}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)}^{k_l(r, E)} \psi_l(r, E) = \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + k_l^2(r, E) \right] \psi_l(r, E) = 0. \quad (4.2)$$

Yleinen ratkaisu on kahden Coulombin funktion summa, joka voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} \psi_l(r, E) &= \frac{1}{\sqrt{\pi \kappa_l(r, E)}} \sin[\varphi_l(r, E) + \delta_l(E)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi \kappa_l(r, E)}} [\sin \varphi_l(r, E) \cos \delta_l(E) + \cos \varphi_l(r, E) \sin \delta_l(E)], \end{aligned} \quad (4.3)$$

jossa  $\varphi_j(r, E)$  on radiaalinen vaihefunktio ja  $\kappa_j(r, E)$  nk. kvanttiliikemäärä (*engl. quantum momentum*). Funktioiden  $\varphi_j(r, E)$  ja  $\kappa_j(r, E)$  välillä on



yhteys  $\kappa_j(r, E) = \frac{\partial \varphi_j(r, E)}{\partial r}$ . Vakio  $\delta_l(E)$  on normitustekijän vaihe. Saatu aaltofunktio riippuu siis pyörimismääräkvanttiluvusta  $l$  sekä etäisyydestä  $r$  ja energiasta  $E$ . Huomattavaa on, että energia saa jatkuvia arvoja sekä sidotuille että jatkumotiloille, koska reunaehtoja ei ole vielä asetettu. Reunaehtoja sekä sidottujen ja jatkumotilojen eroja käsittelemme myöhemmin.

Koko atomia, sekä ydintä että Rydbergin elektronia, kuvaava aaltofunktio on

$$\begin{aligned} \Psi_\rho(r, E) = \frac{1}{r} \sum_{\alpha l} \frac{|\alpha l\rangle}{\sqrt{(\pi \kappa_l)}} \sum_{\alpha' l'} A_{\alpha' l', \rho}(E) \\ \times [C_{\alpha' l', \alpha l}(E) \sin \varphi_l(r, E) + S_{\alpha' l', \alpha l}(E) \cos \varphi_l(r, E)], \end{aligned} \quad (4.4)$$

jossa indeksi  $\alpha$  kuvaa ionisen ytimen tilaa. Aaltofunktion 4.3 vaihesiirtymä  $\delta_l(E)$  on liitetty kertoimiin  $C_{\alpha' l', \alpha l}(E)$  ja  $S_{\alpha' l', \alpha l}(E)$ , jotka kuvaavat ytimessä tapahtuvia vuorovaikutuksia ja kytkevät eri Rydbergin elektronin aaltofunktiot toisiinsa. Ne voidaan laskea teoreettisin menetelmin ja liittyvät esimerkiksi lyhyen kantaman sirontamatriisiin

$$S^{rc}(E) = [C(E) + iS(E)] \cdot [C(E) - iS(E)]^{-1}. \quad (4.5)$$

Kertoimet  $A_{\alpha' l'}$  jäävät määritettäviksi. Tätä varten kirjoitamme atomin aaltofunktion (yhtälö 4.4) muotoon

$$\Psi_\rho(r, E) = \frac{1}{r} \sum_{\alpha l} \frac{|\alpha l\rangle}{\sqrt{(\pi \kappa_l)}} T_{\alpha l, \rho}(E) \sin[\varphi_l(r, E) + \phi_{\alpha l, \rho}(E)], \quad (4.6)$$

jossa

$$\tan \phi_{\alpha l, \rho}(E) = \frac{\sum_{\alpha' l'} A_{\alpha' l', \rho}(E) S_{\alpha' l', \alpha l}(E)}{\sum_{\alpha' l'} A_{\alpha' l', \rho}(E) C_{\alpha' l', \alpha l}(E)} \quad (4.7)$$

ja

$$T_{\alpha l, \rho} = \sum_{\alpha' l'} A_{\alpha' l', \rho}(E) [\sin \phi_{\alpha l, \rho}(E) S_{\alpha' l', \alpha l}(E) + \cos \phi_{\alpha l, \rho}(E) C_{\alpha' l', \alpha l}(E)]. \quad (4.8)$$

Ehto, joilla kertoimet  $A_{\alpha' l', \rho}$  tuottavat atomin aaltofunktiot, on yhtälö 4.7, joka kirjoitetaan muotoon

$$\sum_{\alpha' l'} A_{\alpha' l', \rho}(E) (S_{\alpha' l', \alpha l}(E) \cos \phi_{\alpha l, \rho} - C_{\alpha' l', \alpha l}(E) \sin \phi_{\alpha l, \rho}) = 0, \quad (4.9)$$

jossa

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha l, \rho}(E) = \phi_\rho(E), & \quad \text{kun } \alpha l \text{ vastaa avointa kanavaa,} \\ \phi_{\alpha l, \rho}(E) = \phi_{\alpha l}(E), & \quad \text{kun } \alpha l \text{ vastaa suljettua kanavaa.} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ehdot 4.10 tulevat reunaehdoista. Sidotuille tiloille eli suljetuille kanaville (*engl. closed channels*) aaltofunktion on lähestyttävä nollaa etäisyyden kasvaessa äärettömäksi. Ehto täyttyy, kun aaltofunktion 4.6 suljettuihin kanaviin liittyville komponenteille

$$\sin[\varphi_l(r \rightarrow \infty, E) + \phi_{\alpha l, \rho}(E)] = 0. \quad (4.11)$$

Funktio  $\varphi_l(r \rightarrow \infty, E)$  lähestyy vakioarvoa  $\beta(E)$ , joten  $\phi_{\alpha l, \rho}(E)$  täytyy olla riippumaton  $\rho$ :sta. Jatkumotiloille eli avoimille kanaville on tietyllä energialla etäisyyden lähestyessä ääretöntä yhteinen vaihesiirtymä, joten  $\phi_{\alpha l, \rho}(E)$  on riippumaton sekä  $\alpha$ :sta että  $l$ :stä. Kun yhtälöryhmä 4.9 ratkaistaan, saadaan systeemin kokonaisenergiaa  $E$  vastaavat atomin ominaisaaltofunktiot  $\Psi_\rho(r, E)$ .

Kun ominaistilat on ratkaistu, voidaan aaltopaketti kirjoittaa

$$\Psi(r, t) = \int \sum_{\rho} c_{\rho}(E) \Psi_{\rho}(r, E) e^{-iEt/\hbar} dE, \quad (4.12)$$

jossa  $c_{\rho}(E)$ :t ovat aaltopaketin kertoimet. Tarkempaa tietoa monikanavaisesta häiriösironnateoriasta, sillä ratkaistujen tilojen aikakehityksestä ja vuoro-vaikutuksesta sähkökentän kanssa löytyy esimerkiksi Texier *et al.*:n julkaisusta “*Wave packets using generalized multichannel quantum-defect theory*” [17].

## 4.2 Kokeet alkalimetalliatomeilla

Ensimmäiset kokeet Rydbergin aaltopaketeille tehtiin radiaalisilla aaltopaketeilla alkalimetalliatomeissa. Tämän jälkeen on tehty lukuisia kokeita erilaisissa koeolosuhteissa. Atomeihin on viritetty sekä radiaalisia, angulaarisia että Keplerin paketteja. Kahden aaltopaketin interferenssiä on mitattu atomin sisällä. Lisäksi aaltopaketteja on luotu lukuisiin eri atomeihin ja niitä sisältäviin atomeihin on kohdistettu sähkö- ja/tai magneettikenttä. Tässä kappaleessa käydään läpi muutamia kokeita aloittaen alkalimetallien radiaalisista aaltopaketeista.

Ensimmäisen onnistuneen kokeen Rydbergin aaltopaketeilla tekivät A. ten Wolde *et al.* vuonna 1988, jossa he käyttivät rubidium-atomeja [18]. Stroud *et al.* tekivät vastaavia kokeita kalium-atomeilla myöhemmin samana vuonna [19]. Edellä mainitut kokeet käsittelivät kuitenkin ainoastaan aluetta, jolla aaltopaketti käyttäytyy klassisesti. Vuonna 1990 Stroud *et al.* jatkoivat

kokeita kalium-atomeille ja tutkivat myös aluetta, jossa esiintyy kvanttikaanista interferenssiä [20]. He onnistuivat tekemään kokeen, jonka fotoionisaatiosignaalista on nähtävissä radiaalisen Rydbergin paketin aikakehityksen eri vaiheet. Seuraavaksi tarkastelemme tätä koetta ja muutamia muita alkalimetalliatomeilla tehtyjä kokeita tarkemmin.

### 4.2.1 Radiaalinen Rydbergin aaltopaketti kalium-atomissa

Stroud *et al.* tekivät kokeen käyttäen kalium-atomeja, jossa he mittaivat kaliumin (ainoan) valenssielektronin Rydbergin aaltopaketin aikakehitystä [20]. Kokeessa käytettiin “viritä ja koeta” -menetelmää. Laser-pulssit tuotettiin värilaserilla, jota pumpattiin tahdistetusti Nd:YAG-laserilla 500 Hz:n taajuudella. Väriainelaserin gaussisen pulssin pituus (FWHM) oli 25 ps, energia 10  $\mu\text{J}$  ja aallonpituus 571,2 nm. Pulssit ohjattiin  $\beta$ -bariumboraattikiteeseen (eli BBO-kiteeseen), jossa pulssista generoituu kaksinkertainen taajuus (285,6 nm:n) 10 %:n hyötysuhteella. Jäljelle jäänyt yksinkertaisen taajuuden osuus erotettiin taajuuskahdennetusta pulssista omaksi 571,2 nm:n pulssikseen ja ohjattiin viivelinjaan. Taajuuskahdennettu pulssi ohjattiin kaliumatomisuihkuun, jossa se viritti aaltopaketin. Viivelinjan läpi käynyt pulssi osui säädettyä viivettä myöhemmin samaan kohtaan ionisoiden virittyneet atomit. Syntyneet ionit ohjattiin ionisaation jälkeen kytketyllä -20 V jännitteellä elektronimonistimelle (*engl. electron multiplier*) mitattavaksi. Koska Rydbergin aaltopaketin dynamiikkaan vaikuttaa huomattavasti virituspulssin ominaisuudet, hyväksyttiin ainoastaan “hyvien” virituspulssien tuottamat signaalit. Tämä tehtiin mittaamalla virituspulssin muoto atomisuihkun taakse sijoitetulla spektrometrillä. “Hyvän” pulssin ominaisuudet määriteltiin seuraavasti. Pulssin täytyi olla suunnilleen gaussinen, jonka leveys (FWHM) sai vaihdella enintään 20 % 32 GHz:stä ja pulssin keskikohta ei saanut olla siirtynyt halutusta arvosta yli kymmenystä pulssin leveydestä.

Koe itsessään suoritettiin mittaamalla ionisignaali viiveen funktiona. Viivettä kasvatettiin 3 ps:n välein ja jokaista viivettä kohdin otettiin 500:n “hyvän” pulssin keskiarvo. Tuloksena saatiin kuvan 4.1 mukainen aikakehitys, josta nähdään sekä harmoninen että ylivärähdyks. Laskennallisesti mallinnetun ja kokeellisen ionisignaalin aikakehitys vastaavat erinomaisesti toisiaan. Harmonisen värähdyksen yhteydessä käytetään alan kirjallisuudessa termiä

klassinen ratajakso (*engl. classical orbit period*), joka riippuu keskimääräisen pääkvanttiluvun  $n_0$  kuutiosta:  $\tau_{cl} = 2\pi n_0^3$  (atomiyksiköissä). Klassisen ratajakson aikana aaltopaketti siirtyy ulompaan ja palaa sisempään käännekohtaan kerran. Yliharmonisen värähdyksen kohdalla aaltopaketin sanotaan uudelleenmuodostuvan osittain (osittainen uudelleenmuodostus, *engl. fractional revival*).

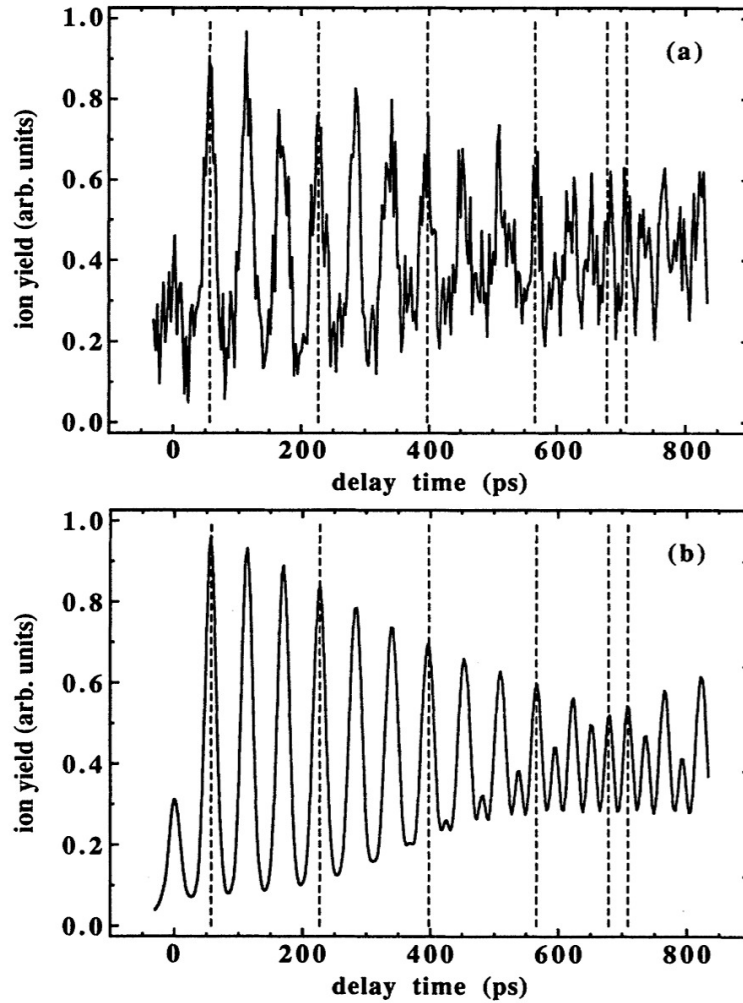
Kokeessa nähtiin siis, että lyhyessä aikaskaalassa elektroni käyttäytyy klassisesti. Mutta toisaalta se osoittaa myös, että korkeilla viritystiloilla ts. lähellä klassista rajaa kvanttimekaaniset ilmiöt ovat edelleen nähtävissä eikä aaltopakettia voida mallintaa yksittäisellä klassisella elektronilla. Osittaisten uudelleenmuodostumisien aikana aaltopaketti muistuttaa kahtia jakautunutta elektronia, josta puolet on ytimen lähellä ja puolet kauempana, joka ei ole mahdollista klassisessa fysiikassa.

#### 4.2.2 Interferoivat Rydbergin aaltopaketit kalium-atomissa

Edellisessä kappaleessa todettiin Rydbergin aaltopaketin säilyttävän kvanttiluonteensa korkeilla viritystiloillakin. Tässä kappaleessa esitellään toinen koe, jossa aaltopakettien kvanttiluonnetta havainnollistetaan kahden aaltopaketin interferoidessa keskenään. Kokeen tekivät Stroud ja Noel vuonna 1995 [21].

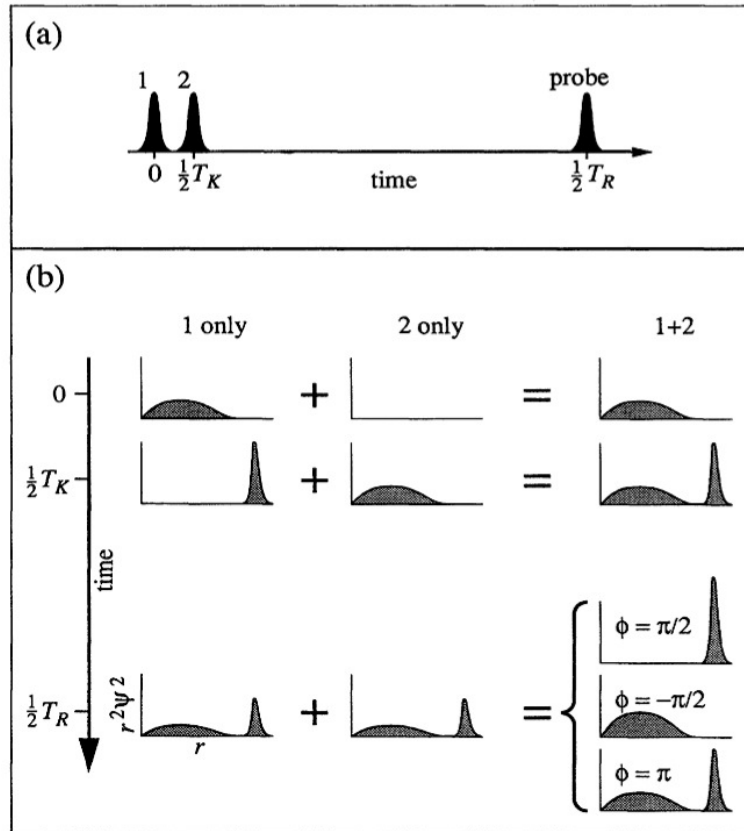
Kokeessa tuotettiin kolmen laser-pulssin sarja. Nd:YAG laserilla pumpattiin värilaseria, josta saatiin 25 pikosekunnin laser-pulssi. Pulssi jaettiin säteenjakajilla (*engl. beam splitter*) kolmen pulssin sarjaksi siten, että ensimmäisen ja toisen pulssin välinen aikaero oli puolet klassisesta ratajaksosta ( $\frac{1}{2}T_{cl}$ ) ja toisen ja kolmannen välinen aikaero uudelleenmuodostumisajan luokkaa ( $\sim 10T_{cl}$ ). Pulssit olivat vaihelukittuja ja kahden ensimmäisen pulssin välistä vaihe-eroa pystyttiin säätämään.

Ennen varsinaista koetta suoritettiin kalibraatio, jossa keskimäinen pulssi poistettiin ja käytännössä toistettiin edellisessä kappaleessa 4.2.1 kuvattu koe. Varsinaisessa kokeessa kahden virityspulssin eli ensimmäisen ja toisen pulssin aikaero säädettiin puoleen klassisesta ratajaksosta  $\frac{1}{2}T_{cl}$  ja muutettiin niiden välistä vaihe-eroa kolmeen arvoon:  $\pi/2$ ,  $-\pi/2$  ja  $\pi$ . Kolmatta pulssia käytettiin koetinpulssina uudelleenmuodostumisajan  $\frac{1}{2}T_R$  kuluttua.



Kuva 4.1: Ylhäällä: Kalium-ionisignaali viiveen funktiona. Alhaalla: Laskettu ionisignaali viiveen funktiona. (x-akselilla aika pikosekunteina ja y-akselilla ionisignaali)

Kuvassa 4.2 on esitetty havainnollistava piirros eri vaihe-erojen vaikutuksesta kahden ensimmäisen pulssin interferenssiin kolmannen pulssin saapessa atomiin. Kun ensimmäinen pulssi saapuu, se virittää paketin sisempään käännepisteeseen (kuvan 4.2b ylin rivi). Puolen klassisen ratajakson jälkeen toinen pulssi virittää samanlaisen paketin ja ensimmäisen pulssin virittämä paketti on uloimmassa käännepisteessä (kuvan 4.2b keskimmäinen rivi). Puolen uudelleenmuodostumisajan jälkeen kumpikin aaltopaketti on suunnilleen osittain uudelleenmuodostunut ja ne interferoivat keskenään (kuvan 4.2b alin rivi). Riippuen kahden ensimmäisen pulssin vaihe-erosta  $\phi$  aaltopaketit joko interferoivat konstruktivisesti ulkoreunalla ja destruktiivisesti si-

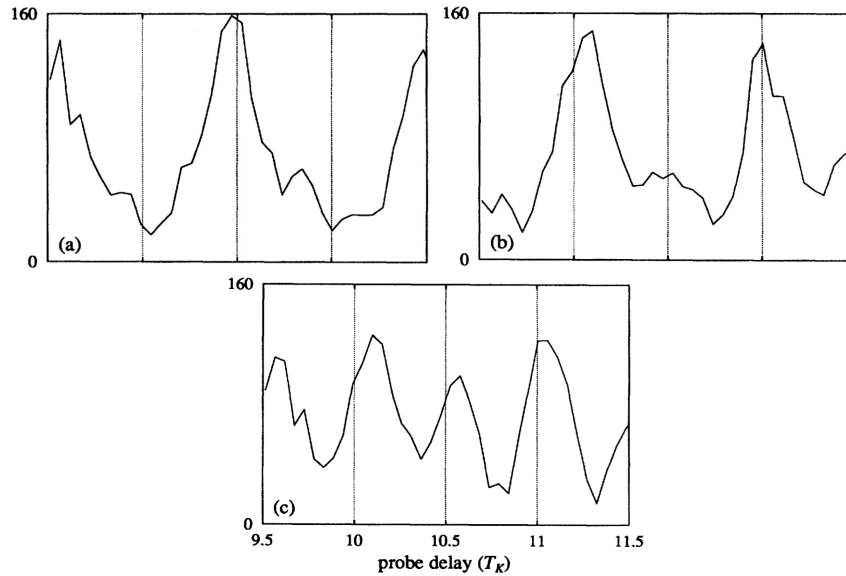


Kuva 4.2: Havainnollistava piirros kahden ensimmäisen pulssin interferensistä kolmannen pulssin saapuessa, kun pulssien 1 ja 2 vaihe-ero on  $\phi = \pi/2$ ,  $-\pi/2$  tai  $\pi$ . ( $T_K = T_{cl}$ )

säreunalla ( $\phi = \pi/2$ ), destruktiivisesti sisäreunalla ja konstruktivisesti ulko-reunalla ( $\phi = -\pi/2$ ) tai eivät interferoi ollenkaan muodostaen suoran summan ( $\phi = \pi$ ). Vaihe-ero  $\phi = \pi/2$  muodostaa siis paketin, joka käyttäytyy kuten yhden pulssin luoma paketti, joka on ehtinyt kehittyä puoli klassista ratajaksoa. Vastaavasti  $\phi = -\pi/2$  muodostaa paketin, joka käyttäytyy kuten yhden pulssin luoma paketti heti virityksen jälkeen. Vaihe-erolle  $\phi = \pi$  ei löydy vastetta yhden pulssin luomasta aaltopaketista, sillä paketti ei koskaan muodosta klassisella ratataajuudella värähtelevää yhtenäistä pakettia, vaan se pysyy kahtiajakautuneena.

Kokeen tuloksena Noel ja Stroud mittasivat kuvan 4.3 kolmannen pulssin aiheuttaman ionisignaalin, kun kaksi ensimmäistä pulssia interferoivat ajan hetkellä  $\frac{1}{2}T_R$ . Kuvissa nähdään selkeästi edellä kuvatut interferenssi-ilmiöt: yläkuvat ovat vastakkaisissa vaiheissa ja alakuvan taajuus on kaksinkertai-

nen yläkuviin verrattuna.

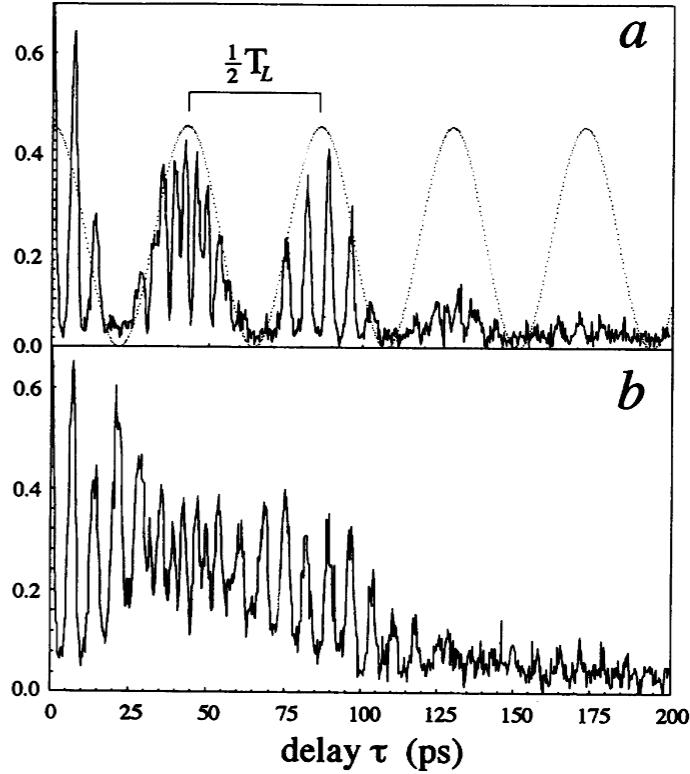


Kuva 4.3: Kolmannen pulssin aiheuttamat ionisignaalit, kun kahden ensimmäisen pulssin vaihe-erot olivat  $\pi/2$  (vasemmalla),  $-\pi/2$  (oikealla) ja  $\pi$  (alhaalla). Pystyviivojen väli on  $\frac{1}{2}T_{cl} = 22$  ps.

### 4.2.3 Rubidium-atomin Rydbergin aaltopaketti magneettikentässä

Wals *et al.* tekivät kokeen, jossa he tutkivat rubidium-atomin radiaalisia aaltopaketteja magneettikentässä [22]. He käyttivät väriainelaserin tuottamia 2.1 ps kestoisia pulsseja, joiden aallonpituus oli taajuuskahdennettu 297 nm:in. Laser-pulssit kohdistettiin magneettikentässä oleviin rubidium-atomeihin siten, että laser-valon polarisaatio oli joko magneettikentän suuntaan ( $\pi$ -polarisaatio) tai kohtisuoraan magneettikentää vastaan ( $\sigma$ -polarisaatio). Magneettikenttä rikkoo pallosymmetrian ja  $l$ -kvanttiluku ei ole enää hyvä kvanttiluku, mutta  $m_l$ -kvanttiluku pysyy hyvänä kvanttilukuna systeemiin jäävän sylinterisymmetrian ansiosta.

Wals *et al.* mittasivat optisella Ramseyen menetelmällä paketin aikakehitystä, joka on esitetty kuvassa 4.4. Kuvasta nähdään että  $\sigma$ -polarisoidun pulssin signaalin amplitudi vaihtelee jaksollisesti. Vaihtelu johtuu siitä, että  $\sigma$ -polarisoidut pulssit virittävät  $|m_l| = 1$  tiloja. Näiden tilojen elektronitihey-



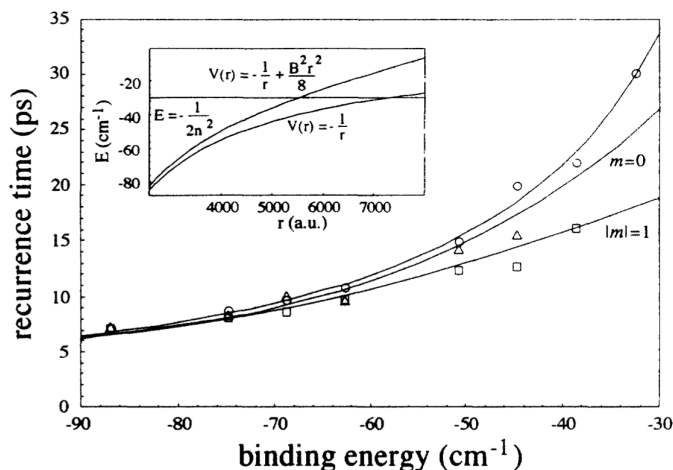
Kuva 4.4: Paketin aikakehitys mitattuna optisella Ramseyen menetelmällä a)  $\sigma$ -polarisoidulle laser-pulssille, b)  $\pi$ -polarisoidulle laser-pulssille.  $T_L$  on elektronin Larmorin jakso.

det pyörivät magneettikentän vaikutuksesta kentän suunnan ympäri elektronin Larmor taajuudella  $\nu_L = \frac{1}{2}(B/2\pi)$ . Pyörivä elektronitiheys vastaa alkuperäistä elektronitiheyttä aina puolen Larmorin jakson  $T_L$  välein, jolloin myös ionisaatiosignaali nähdään maksimi. Vastaavaa vaihtelua ei nähdä  $\pi$ -polarisoidun pulssin virittämässä paketissa, koska sen virittämien  $m_l = 0$  tilojen elektronitiheydet eivät pyöri magneettikentän ympäri.

Edellä kuvattu signaalin jaksollinen vaihtelu puolella Larmorin taajuudella on seurausta paramagneettisesta lineaarisesta Zeemanin ilmiöstä, johon liittyvä Hamiltonin operaattorin termi on  $\frac{1}{2}m_l B$ . Diamagneettiseen neliölliseen Zeemanin ilmiöön liittyy vastaavasti Hamiltonin operaattorin termi  $\frac{1}{8}B^2 r_{\perp}^2$ . Se aiheuttaa kohtisuoraa magneettikentän suuntaa vastaan potentiaalin, joka jyrkentää ytimen aiheuttamaa Coulombin potentiaalia. Tämän seurauksena Rydbergin aaltopaketin ulompi käännealue tulee lähemmäs ydintä ja klassinen ratajakso lyhenee. Vaikutus  $|m_l| = 1$  tiloihin on voimakkaampi kuin  $m_l = 0$  tiloihin, koska  $|m_l| = 1$  tilojen elektronitiheydet suuntautuvat pää-



osin kohtisuuraa magneettikentän suuntaa vastaan kun taas  $m_l = 0$  tilojen elektronitiheydet suuntautuvat magneettikentän suuntaan. Wals *et al.* mittasivat magneettikentän vaikutusta eri viritysenergioilla klassiseen ratajakssoon ja saivat kuvan 4.5 mukaisen tuloksen.

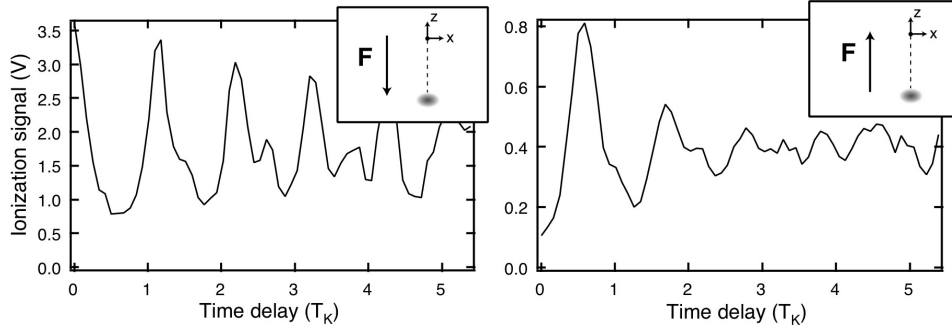


Kuva 4.5: Klassisen ratajakson pituus sidosenergian funktiona ilman magneettikenttää (ympyrät) sekä  $|m_l| = 1$  tiloille (kolmiot) ja  $m_l = 0$  tiloille (neliöt) magneettikentässä.

#### 4.2.4 Keplerin aaltopaketti

Bromage ja Stroud, Jr. tekivät vuonna 1999 ensimmäisen kokeen, jossa he lokalisoivat Rydbergin aaltopaketin kolmessa ulottuvuudessa eli tekivät Keplerin aaltopaketin [15]. Kokeessa viritettiin Keplerin paketti elliptiselle radalle, jonka eksentrisyys on mahdollisimman suuri eli ellipsi muuttuu janaksi atomin ytimeistä ulospäin ja aaltopaketin rata kulkee edes takaisin janan päästä päähän. Kokeessa käytettiin sähkökenttää erottamaan pääkvanttilukua  $n = 30$  vastaavat tilat Starkin tiloiksi. Natrium-atomin 3s-elektronit viritettiin 3p-tilan kautta alimmalle  $n = 30$  Starkin tilalle kahdella laserilla. Seuraavassa vaiheessa muodostettiin puoliaaltopulssi GaAs-kiteessä kohdistamalla siihen 130 fs:n pulssi titaani-safiiri-laserista. Saatu noin 400 fs:n puoliaaltopulssi kohdistettiin viritettyihin atomeihin muodostaen niihin Keplerin aaltopaketit. Aikakehityksen mittaamiseen käytettiin optista Ramseyn menetelmää, mutta alkuperäisen puoliaaltopulssin lisäksi koetinpulssina käytettiin puoliaaltopulssia, jonka polarisaatio oli käännetty  $180^\circ$ . Kuvassa 4.6 on

esitetty kummallakin koetinpulsilla mitattujen ionisaatiosignaalin aikakehitys.



Kuva 4.6: Vasemalla: Optisen Ramseyen menetelmän ionisaatiosignaalin aikakehitys. Oikealla: Ionisaatiosignaalin aikakehitys, kun koetinpulsseina käytettävän puoliaaltopulssin polarisaatio on käännetty  $180^\circ$ .

Ionisaatiosignaalin aikakehityksestä nähdään, kuinka paketti värähtelee klassisella ratataajuudella ja alkaa levitä, kuten radiaalisten pakettienkin tapauksessa. Kun koetinpulsstin polarisaatiota käännetään  $180^\circ$  nähdään, että ionisaatiosignaalin aikakehityksessä maksimien ja minimien paikat ovat vaihtuneet. Tämä johtuu siitä, että  $180^\circ$  käännetty pulssi kohdistaa elektroniin voiman, joka on vastakkaiseen suuntaan kuin alkuperäisen pulssin voima. Havaittu polarisaation vaikutus osoittaa, ettei aaltopaketti ole radiaalinen ja että se on ainakin osittain lokalisoitunut elliptiselle radalla Keplerin paketiksi.

### 4.3 Kokeita muille atomeille

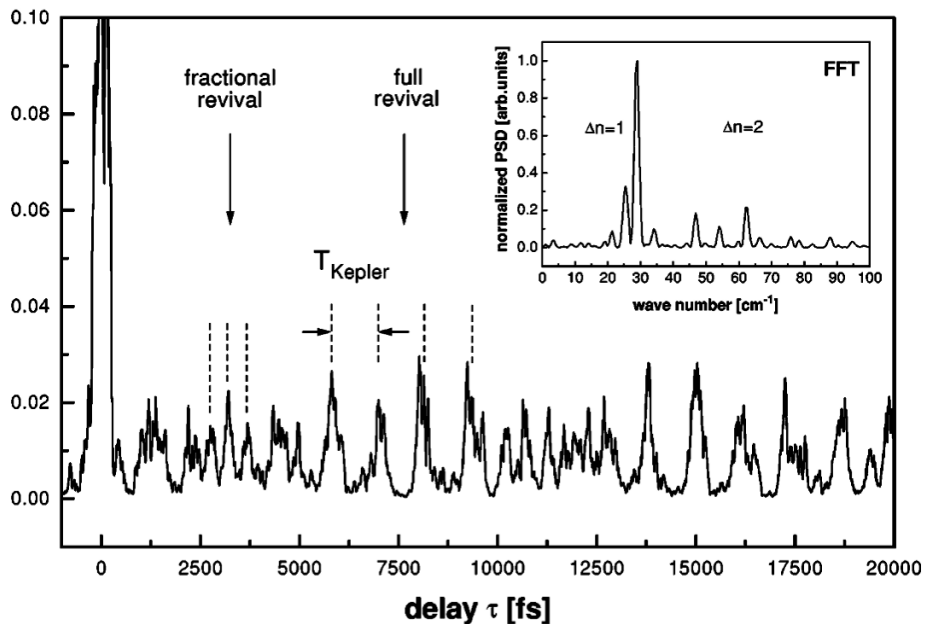
Alkaliatomien lisäksi Rydbergin aaltopaketeilla on tehty kokeita lähinnä maaalkalimetalliatomeilla, joissa on kaksi valenssielektronia. Näissä atomeissa valenssielektronien välinen vuorovaikutus lisää sirontaa verrattuna alkalimetalliatomeihin, joissa sironta tapahtuu ainoastaan ionisen ytimen suljetuista kuorista. Toisaalta toisen valenssielektronin avulla voidaan ohjata Rydbergin elektronin dynamiikkaa. Tällaisten systeemien avulla voidaan tutkia niitä ilmiöitä, joita tarvitsemme kehittäessämme keinoja elektronisten aaltopakettien kvanttihallintaan (*engl. quantum control*). Seuraavaksi esiteltävien kalsium-atomeilla tehtyjen kokeiden lisäksi on vastaavia kokeita tehty

barium-atomille [23, 24].

### 4.3.1 Rydbergin aaltopaketti kalsium-atomissa

Vuonna 1998 Strehle *et al.* tekivät kokeen maa-alkalimetalliatomeilla, jossa he käyttivät kalsium-atomeja [25]. Koe oli periaatteessa sama radiaalisen aaltopaketin dynamiikkaa tutkiva koe kuin mitä olivat Stroulin ja Noelin 1990 tekemät kokeet kalium-atomeille. Strehle *et al.* virittivät kalsium-atomiiin Rydbergin aaltopaketin, jonka keskimääräinen pääkvanttiluku  $n_0$  oli noin 20.

Kokeessa käytettiin 1 kHz titaani-safiri-laseria, josta saatiin 80 fs:n mitaisia pulsseja aallonpituudella 816 nm. Pulssit taajuuskahdennettiin BBO-kiteellä. Kalsium-atomien valenssielektronit viritettiin kaksifotonivirityksellä  $4s^2$  konfiguraatiosta aaltopaketiksi, joka koostui  $4sns$  ja  $4snd$  konfiguraatioista  $d$ -luonteen ollessa hallitseva. Aaltopaketin muodostivat pääkvanttiluvun arvot 17-22 siten, että keskimääräinen pääkvanttiluku oli  $n_0 = 19.75$ .



Kuva 4.7: Optisella Ramseyen menetelmällä saadun elektronisignaalin aika-kehitys kalsium-atomien Rydbergin aaltopaketille ( $T_{\text{Kepler}} = T_{cl}$ ). Sisäkuvassa sen Fourierin muunnos.

Aaltopaketin dynamiikkaa mitattiin optisella Ramseyen menetelmällä. Ato-

mit ionisoitiin 50 ns:a koetinpulssin jälkeen tulevalla 200 ps:n mittaisella 816 nm:n pulssilla. Ionisoituneista atomeista ja elektroneista mitattiin TOF-spektrit (eri mittauskerroilla). Aikakehitystä tarkasteltiin muuttamalla viritys- ja koetinpulssin välistä viivettä ja mittaamalla TOF-spektristä yhden valitun piikin (eli tietyltä tilalta irronneen elektronin tai vastaavan ionin) signaalia. Kuvassa 4.7 on esitetty aaltopaketin aikakehitys elektronisignaalin aikakehityksenä, josta voidaan selkeästi nähdä sekä klassisella ratajaksolla tapahtuva liike että uudelleenmuodostuminen ja osittainen uudelleenmuodostuminen, kuten alkalimetalliatomeistakin.

### 4.3.2 Itseionisaatio ja ionisen ytimen virityksen vaikutus

Strehle *et al.* olivat kiinnostuneita ioniseen ytimeen tehtävän virityksen vaikutuksesta Rydbergin aaltopakettiin ja julkaisivatkin alustavia tuloksia tähän liittyen Strehle *et al.*. Chen ja Yeazell [26] tekivät kokeita kalsiumatomeille 1998, joissa he tarkastelivat erityisesti ytimen virityksen vaikutusta aaltopaketin elinikään.

Kun Rydbergin aaltopaketti viritetään, jää toinen valenssielektroni osaksi ionista ydintä. Atomin konfiguraatio on sidottu, jos toinen valenssielektroni pysyy perustilassa ( $4s$ ). Mutta jos elektroni on viritetty matalalle viritystilalle (esim.  $4p$ ), tila muuttuu metastabiiliksi tilaksi eli atomi voi itseionisoi-  
tua. Itseionisaatiossa Rydbergin elektroni siroaa toisesta valenssielektronista vapaaksi elektroniksi jättäen jälkeensä ionisoituneen atomin,  $\text{Ca}^+$ .

Näitä itseionisoivia tiloja voidaan käyttää Rydbergin aaltopaketin muokkaukseen. Kuten aiemmin olemme todenneet, aaltopaketti alkaa levitä heti virityksen jälkeen ja aaltopaketin etupään saavuttaessa takapään tapahtuu kvanttimekaaninen interferenssi. Jos pyrimme pitämään aaltopaketin mahdollisimman pitkään klassisen elektronin kaltaisena, haluamme estää aaltopakettia leviämistä. Tämä tapahtuu itseionisoivia tiloja hyväksi käyttäen.

Kun aaltopaketti viritetään, se lähtee liikkumaan sisimmästä käännepisteestä ulospäin kunnes saavuttaa uloimman käännepisteensä (ks. kuva 3.1). Samalla se leviää siten, että peräosa jää jälkeen ja etuosa kasvattaa etumatkaa verrattuna paketin keskipisteeseen. Virittämällä ionisen ytimen valenssielektroni, joka vastaa lähes  $\text{Ca}^+$ :n valenssielektronia, (*engl. isolated core*

*excitation, ICE*) 4s-tilalta 4p-tilalle lisääntyy sen vuorovaikutus aaltopakettin kanssa siten, että etu- ja peräosa, jotka ovat lähempänä ydintä, kokevat voimakkaamman repulsion kuin keskiosa. Tällöin sisäänpäin tuleva etuosa hidastuu ja ulospäin menevä peräosa nopeutuu. Eli ytimen viritys keskittää levinyttä aaltopakettia kohti sen keskustaa. Kun aaltopaketti lähestyy ydintä, ytimen valenssielektroni palautetaan perustilalle itseionisaation välttämiseksi. Aaltopakettin ohitettua sisemmän käännepisteensä ja lähestyessään ulompaa ytimen valessielektroni viritetään jälleen. Siirtämällä ytimen valenssielektronia sopivalla taajuudella viritys- ja perustilan välillä saadaan aaltopaketti pysymään koossa ilman (tai vähäisellä) itseionisaatiota.

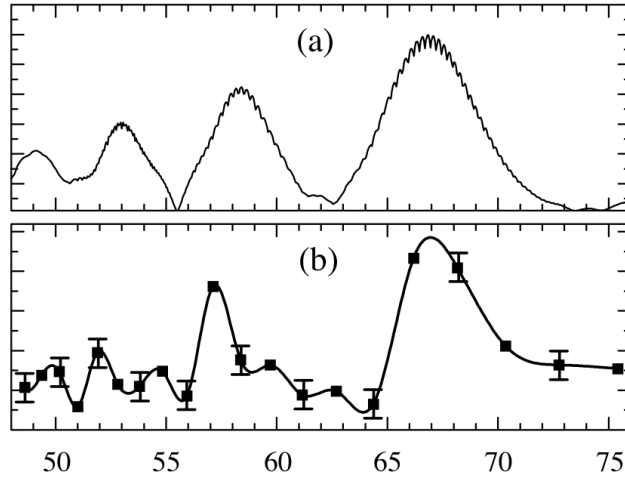
Käytännössä ytimen jaksollinen virittäminen ja virityksen purkaminen suoritetaan jatkuvatoimisella laserilla, joka luo vahvan kentän ytimen valenssielektronille siirtäen sen täydellisesti tilalta toiselle jokaisen jakson aikana. Ionisen ytimen valenssielektronin Rabin taajuuden ja aaltopakettin klassinen ratataajuuden täytyvät olla samat, jotta paketti pysyy koossa. Jos taajuudet eroavat, ytimen viritys lisää paketin leviämistä ja itseionisaatiota.

Chen ja Yeazell käyttivät titaani-safiiri-laseria tuottamaan 5 ps:n viritys- ja koetinpulsseja, jotka taajuuskahdennetaan 406 nm:iin BBO-kiteellä. Virityspulssi luo kalsium-atomiin aaltopakettin, jonka keskimääräinen pääkvanttiluku on  $n_0 = 50 - 80$ . Mittauksessa käytettiin optista Ramseyn menetelmää, jossa koetinpulssin jälkeinen ionisaatio tehdään pulssitetulla sähkökentällä, jonka kesto on 5 ns ja suurin kenttä 50 V/cm. Ionisen ytimen valenssielektronin viritykseen käytetään jatkuvatoimista 794 nm:n aallonpituudella toimivaa titaani-safiiri-laseria, josta ulos tuleva valo taajuuskahdennetaan 397 nm:iin.

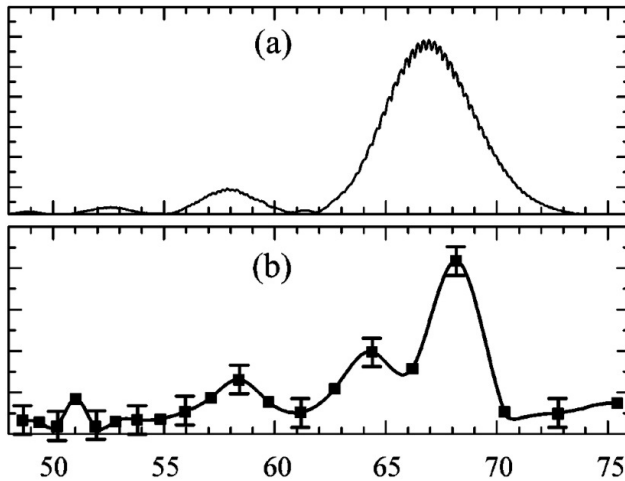
Kokeessa viritys- ja koetinpulssin välillä on 86 ps:n aikaero. Ionisignaalia mitataan laserpulssien keskimääräisen aallonpituuden ja siten Rydbergin aaltopakettin keskimääräisen pääkvanttiluvun suhteen. Ilman ytimen jaksollista viritystä saadaan kuvan 4.8b mukainen tulos. Sellaisilla pääkvanttiluvun arvoilla, joilla aaltopaketti tekee 86 ps:ssa kokonaisia kierroksia, näkyy signaalissa maksimi. Vastaavasti pääkvanttiluvun arvoilla, joilla aaltopaketti on kierroksen puolivälissä, näkyy minimi.

Kun jatkuvatoiminen laser kytketään päälle eli aloitetaan ytimen jaksollinen viritys, nähdään kuvan 4.9b mukainen tulos. Kaikki muut paitsi pääkvanttiluvun arvon  $n_0 = 67$  amplitudit ovat pienentyneet. Tämä on seurausta siitä,

että ytimen jaksollisen virityksen jakso on sama kuin  $n_0 = 67$  aaltopakettin klassinen ratajakso ja kuten edellä todettiin, kaikki muut paitsi ytimen jaksollisen virityksen kanssa saman jakson omaavat aaltopaketit häviävät itseionisaation vaikutuksesta.



Kuva 4.8: Kalsium-atomin aaltopakettien ionisaatiosignaali eri pääkvanttiluvun arvoilla, kun viritys- ja koetinpulssein välillä on 86 ps:n aikaero.



Kuva 4.9: Kalsium-atomin aaltopakettien ionisaatiosignaali eri pääkvanttiluvun arvoilla, kun viritys- ja koetinpulssein välillä on 86 ps:n aikaero, ja ionista ydintä viritetään jaksollisesti.

## Luku 5

# Molekyylit

Kuten monikanavaisen häiriösirontateorian yhteydessä todettiin teoreettinen käsittely on hankalaa molekyyleille. Atomeihin nähden molekyyleissä ytimien liike ja elektronisen liikkeen kytkeytyminen siihen vaikeuttavat ennestään käsittelyä. Myös kokeiden tekemiseen tulee uusia haasteita jo pienillä molekyyleillä.

Kokeita, joissa on mitattu Rydbergin aaltopaketteja molekyyleissä, on tehty ainoastaan typpimonoksidille, NO:lle. Molekyyleissä elektronisen aaltopaketin liike kytkeytyy molekyylin sisäiseen liikkeeseen. Rydbergin aaltopakettien tapauksessa ennen kaikkea rotaatioon. Bornin ja Oppenheimerin approksimaatio ei päde vaan elektronisen Rydbergin aaltopaketin liike on niin hidasta, että se on verrattavissa ydinten liikkeeseen. Lisäksi molekyyleissä on useita Rydbergin tilojen sarjoja, jotka vastaavat ionisen ytimen eri rovimbronia tiloja. Nämä Rydbergin tilojen sarjat kytkeytyvät toisiinsa aiheuttaen monimutkaisen ja epäsäännöllisen Rydbergin tilojen spektrin, jolla on suuri tilatiheys. Kytkeytymisen takia, kun ioninen ydin on tarpeeksi korkeasti virittyneellä rovimbronisella tilalla, molekyylillä on mahdollisuus itseionisoitua tai dissosioitua.

### 5.1 Typpimonoksidin Rydbergin aaltopaketti

Ensimmäisen kokeen molekyylille, typpimonoksidille, tekivät Stavros *et al.* King's College Londonista vuonna 1999, jossa he havaitsivat elektronisen aaltopaketin liikkeen kytkeytymisen rotaatioliikkeeseen [27, 28]. Lähes sama ryhmä jatkoi kokeita, jotka julkaistiin vuonna 2000 [29]. Seuraavaksi käym-

me läpi erityisesti jälkimmäiseen julkaisuun liittyviä kokeita.

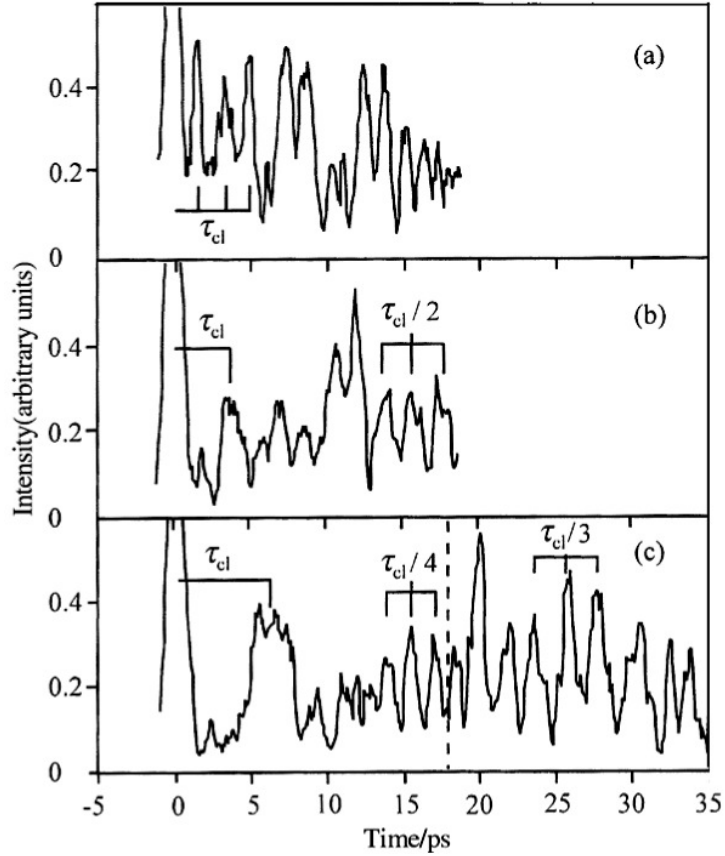
Kokeessa käytettiin kapean kaistaleveyden väriainelaseria, jonka pulssit taajuuskolminkertaistettiin 215 nm:iin, virittämään typpimonoksidi perustilalta  $X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, J'')$  elektronisen viritystilan halutulle rovibrationaaliselle tilalle  $A^2\Sigma^+(v' = 1, N', J')$ . (Elektronin ratapyörimismääräkvanttiluku ja molekyylin rotaatiokvanttiluku kytkeytyvät kvanttiluvuksi  $N'$ .) Leveän kaistan väriainelaserin pikosekuntipulssit taajuuskahdennetaan 329 nm:iin ja niitä käytetään virittämään Rydbergin aaltopaketteja. Aaltopakettien keskimääräiset energiat ovat  $v^+ = 0$  ja  $v^+ = 1$  ionisaatorajojen välissä ja vastaavat pääkvanttiluvut 20:n ja 50:n välillä. Aaltopaketit koostuvat Rydbergin tiloista  $NO^+ X^1\Sigma^+(v^+ = 1)nl(N^+)$ , joissa ydin vastaa  $NO^+$ -ionin tilaa  $X^1\Sigma^+(v^+ = 1)$ , elektroni on tilalla  $nl$  ja  $N^+$  on ionisen ytimen rotaatiokvanttiluku. Värähtelytila ei muutu virityksessä A-tilalta Rydbergin tilalle, koska A-tilan ja Rydbergin tilojen potentiaalienergiapinnat ovat niin lähellä toisiaan, että siirtymälle pätee valintasääntö  $\Delta v = 0$ . Rydbergin tilat ovat värähtelytilan muutoksen  $v^+ = 1 \rightarrow v^+ = 0$  avulla itseionisoivia.

Rydbergin aaltopaketin viritys voidaan periaatteessa tehdä suoraan perustilalta lopullisille Rydbergin tiloille, mutta koeolosuhteissa perustilan useat eri rotaatiotilat ovat miehitettyinä. Suora viritys johtaisi siten myös useiden rotaatiotilojen miehittymiseen. Kun viritys tehdään A-tilan kautta, saadaan pyörimismäärän säilymisestä ja pariteetin muutoksesta valintasäännöt, jotka sallivat vain tiettyjen rotaatiotilojen miehittymisen. Lisäksi tiedämme, että A-tilalla on pääasiassa  $s$ -luonnetta ja vain hieman  $d$ -luonnetta, saamme Rydbergin tiloille valintasäännön: jos Rydbergin tilat viritetään A-tilalta, jolle  $J' = N' + 1/2$ , niin Rydbergin tiloista miehittyy pääasiassa  $np(N')$ -tilat, johon on sekoittunut hieman  $np(N' \pm 2)$ ,  $nf(N')$  ja  $nf(N' + 2)$ -tiloja.

Aaltopakettien dynamiikka mittattiin optisella Ramseyen menetelmällä käyttäen sähkökenttäionisaatiota. Mittauksia suoritettiin virittämällä aaltopaketit neljän eri välitilan rovibraatiotilan kautta:  $N' = 0, J' = 1/2$ ;  $N' = 1, J' = 3/2$ ;  $N' = 3, J' = 7/2$  ja  $N' = 5, J' = 11/2$ . Lisäksi aaltopakettien keskimääräistä pääkvanttilukua muutettiin 20:n ja 50:n välillä. Mittauksissa havaittiin kolme erilaista aluetta: matalan, keskialueen ja korkean pääkvanttiluvun alueet. Kuvassa 5.1 nähdään kultakin alueelta mitattu ionisignaalin aikakehitys, kun viritys on tehty välitilan rovibraatiotilan  $N' = 1, J' = 3/2$  kautta. Kuvatekstissä suluissa esitetyt luvut kertovat keskimääräisen pää-



kvanttiluvun arvon ja alaviitteet viittaavat aaltopaketin komponentin  $N^+$ :n arvon.



Kuva 5.1: Typpimonoksidin aaltopakettien ionisignaali a) matala- $n$  ( $n_1 = 24, 2$ ,  $n_3 = 23, 0$ ), b) keski- $n$  ( $n_1 = 31, 4$ ,  $n_3 = 28, 9$ ) ja c) korkea- $n$  ( $n_1 = 40, 2$ ,  $n_3 = 35, 4$ ), kun aaltopaketti on viritetty välitilan rovibraatiotilan  $N' = 1, J' = 3/2$  kautta.

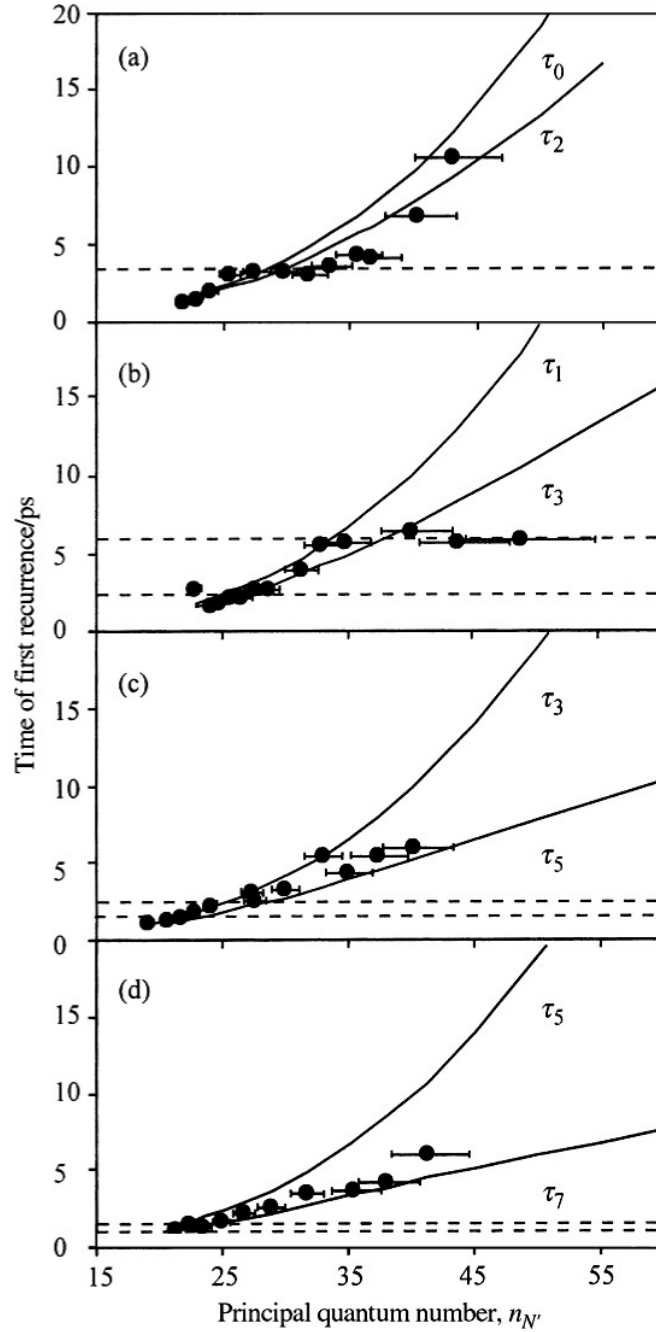
Matalilla pääkvanttiluvun arvoilla ionisignaali (kuva 5.1a) muistuttaa varsin paljon atomien ionisignaalia. Siinä nähdään lyhyessä aikaskaalassa tasaisin välein maksimeja. Koska  $N^+ = 1$  komponentit muodostavat pääosan aaltopaketista, olisi järkevää olettaa maksimien aikavälien vastaavan näiden komponenttien klassista ratajaksoa. Maksimien aikavälit (1,6 ps; 1,9 ps ja 1,5 ps) näyttävät kuitenkin vastaavan  $N^+ = 1$  komponenttien klassisen ratajakson (2,2 ps) sijaan  $N^+ = 3$  komponenttien klassista ratajaksoa (1,8 ps). Josta voidaan päätellä, että  $N^+ = 3$  komponenteilla on huomattava rooli aaltopaketin dynamiikassa.

Keskialueella ionisignaalin (kuva 5.1b) alkuosa muistuttaa matalan pää-

kvanttiluvun signaalia. Ensimmäisen maksimin kohta (4,0 ps) osuu  $N^+ = 1$  ja  $N^+ = 3$  komponenttien klassisten ratajaksojen (4,7 ja 3,7 ps) väliin, mikä viittaisi siihen, että ioninen ydin olisi sekatilassa. Signaalissa havaitaan myös osittainen uudelleen muodostuminen 16 ps:n kohdalla. Tämä on aikaisemmin kuin kummankaan komponentin oletettu osittaisen uudelleenmuodostumisen ajankohta ( $\frac{1}{2}T_R^{N^+=1} = 25$  ps,  $\frac{1}{2}T_R^{N^+=3} = 18$  ps). Tämä selittyy paketin nopeammalla leviämisellä suuremman tilatiheyden ja tilojen kytkeytymisen kautta.

Korkeilla kvanttiluvun arvoilla ionisignaaliin nähdään yksi selkeä maksimi ja sen jälkeen useita nopeita värähtelyjä. Pienet värähtelyt ovat toistettavissa ja vastaavat korkean kertaluvun osittaisia uudelleenmuodostumisia, joita nähdään myös atomeissa. Noin 15 ps:n kohdalla nähdään neljännesosa ja noin 25 ps:n kohdalla kolmasosa uudelleenmuodostuminen, jotka ovat jälleen liian aikaisin verrattuna atomien vastaaviin ( $\frac{1}{4}T_R^{N^+=1} = 33$  ps,  $\frac{1}{4}T_R^{N^+=3} = 20$  ps ja  $\frac{1}{3}T_R^{N^+=1} = 44$  ps,  $\frac{1}{3}T_R^{N^+=3} = 27$  ps). Myös havaittu ensimmäinen maksimi on liian aikaisin 6,3 ps:n kohdalla, kun klassiset ratajaksot ovat  $N^+ = 1$  tilalle 9,9 ps ja  $N^+ = 3$  tilalle 6,7 ps.

Kuvassa 5.2 on kuvattu mitattu ensimmäisen maksimin esiintymisaika keskimääräisen pääkvanttiluvun suhteen. Kuvista nähdään klassisen ratajakson kasvavan keskimääräisen pääkvanttiluvun suhteen, kuten atomeillakin. Kasvussa esiintyy kuitenkin poikkeavia alueita. Niillä alueilla, joilla ytimen rotaatiojakso on lähellä aaltopaketin klassista ratajaksoa, pyrkii aaltopaketin dynamiikka sopeutumaan ytimen liikkeeseen. Klassinen ratajakso kasvaa tai lyhenee vastatakseen paremmin ytimen rotaatiojaksoa. Kuvassa 5.2a havaitaan tällainen alue, kun pääkvanttiluku on 25 - 35 ja katkoviivalla merkitty ytimen rotaatiotilan  $N^+ = 2$  rotaatiojakso on noin 3,5 ps. Kuvasta 5.2b löydetään kaksi tällaista aluetta, joista toinen vastaa ytimen rotaatiotilaa  $N^+ = 3$  rotaatiojaksolla 2,5 ps ja toinen rotaatiotilaa  $N^+ = 1$  rotaatiojaksolla 6,0 ps.



Kuva 5.2: Klassinen ratajakso keskimääräisen pääkvanttiluvun suhteen, kun aaltopaketin viritys on tehty tilan a)  $N' = 0, J' = 1/2$ , b)  $N' = 1, J' = 3/2$ , c)  $N' = 3, J' = 7/2$  ja d)  $N' = 5, J' = 11/2$  kautta.

## 5.2 Typpimonoksidin Rydbergin aaltopaketin kvanttihallinta

Ensimmäiset askeleet kohti atomien ja molekyylien elektronisten aaltopaketien kvanttihallintaa, jossa hallinnan mekanismi tunnetaan tarkasti, otettiin King's College Londonissa ksenon-atomeille [30]. Tarkastelemme kuitenkin mielenkiintoisempaa samassa laboratoriossa hieman myöhemmin tehtyä kvanttihallintaa typpimonoksidin aaltopaketeille [31].

Kokeessa käytettiin kolmen identtisen vaihelukitun laser-pulssin sarjaa. Ensimmäinen laser-pulssi viritti välitilalta  $A^2\Sigma^+(v' = 1, N' = 0, J' = 1/2)$ , joka oli luotu kuten edellisessä kokeessa, pääasiassa kahta Rydbergin sarjaa, joiden ionisaatorajaa vastaa  $\text{NO}^+$ :n tila  $X^1\Sigma^+(v^+ = 1)$ . Sarjat olivat  $np(N^+ = 0)$  ja  $nf(N^+ = 2)$ , joissa  $N^+$  on ionisen ytimen rotaatiokvanttiluku. Toinen pulssi toimi muokkauspulssina ja kolmatta pulssia käytettiin optisen Ramseyn menetelmän mittauspulssina. Ionisaatio suoritettiin pulssitetulla sähkökentällä.

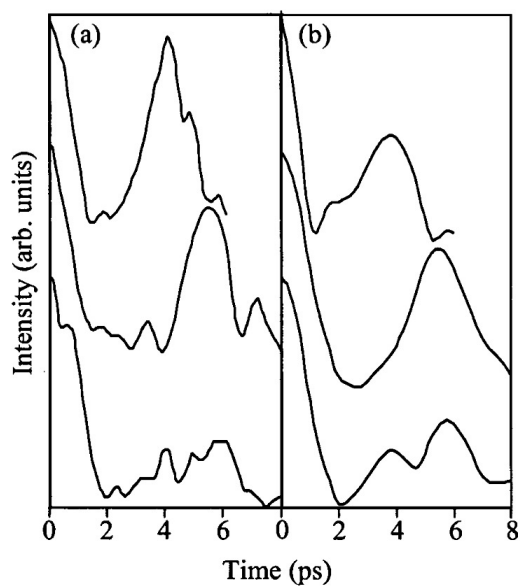
Toinen pulssi säädettiin saapumaan molekyyliin aikaa  $t_{avg} = 5,041$  ps:a myöhemmin kuin virityspulssi. Tänä aikana aaltopaketin komponentit  $np(N^+ = 0)$  ja  $nf(N^+ = 2)$  ovat suunnilleen palanneet ytimen läheisyyden ensimmäisen kerran ( $T_{cl}^0 = 5,5$  ps ja  $T_{cl}^2 = 4,6$  ps) ja niille on syntynyt vaihe-ero

$$\Delta\phi(t_{avg}) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_0 + \Delta E_{rot}) t_{avg}/\hbar, \quad (5.1)$$

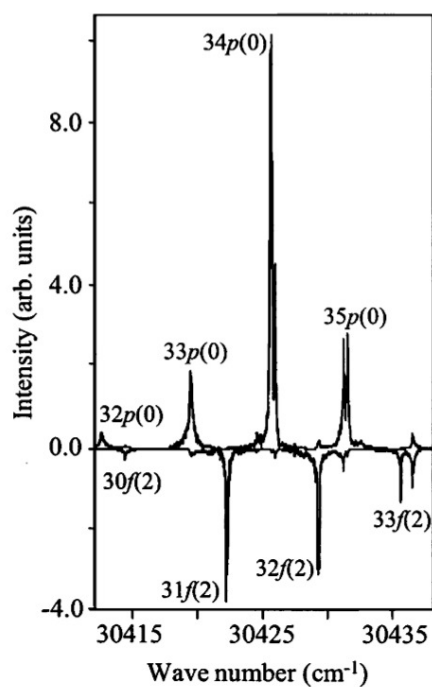
joka johtuu kolmesta tekijästä: aaltopaketin komponentin  $np(0)$  keskimääräisestä energiasta  $\varepsilon_0$  ionisaatorajan  $X^1\Sigma^+(v^+ = 1, N^+ = 0)$  alapuolella, aaltopaketin komponentin  $nf(2)$  keskimääräisestä energiasta  $\varepsilon_2$  ionisaatorajan  $X^1\Sigma^+(v^+ = 1, N^+ = 2)$  alapuolella ja ionisen ytimen rotaatiotilojen  $N^+ = 0$  ja  $N^+ = 2$  energia-erosta  $\Delta E_{rot}$ . Virityspulssin keskimääräinen energia  $76\,840\text{ cm}^{-1}$  ja pulssien välinen viive  $t_{avg}$  olivat valittu siten, että viiveen  $t_{avg}$  kuluttua virityksestä aaltopaketin komponenttien vaihe-ero on  $\pi$  ja komponentti  $np(0)$  on samassa vaiheessa kuin juuri viritetyssä paketissa. Tällöin, koska viritys- ja muokkauspulssin komponentit  $np(0)$  ovat samassa ja komponentit  $nf(2)$  vastakkaisessa vaiheessa, interferenssi tuhoaa  $nf(2)$  komponentit ja aaltopakettiin jää ainoastaan komponentti  $np(0)$ . Jos muokkauspulssin vaihetta käännetään  $\pi$ :n verran, tapahtuu vastakkainen ilmiö ja muokkauksen jälkeen aaltopaketti muodostuu ainoastaan tiloista  $nf(2)$ . Näin voidaan määrätä aaltopaketin ratapyörimismäärän kvanttiluku (ja samalla

ytimen rotaatio-tila), joka nähdään kuvasta 5.3 ja simuloituista populaatioista kuvassa 5.4.

Kokeessa suoritettiin siis kvanttihallintaa typpimonoksidimolekyylin elektroniselle aaltopaketille siten, että hallinnan mekanismi tunnettiin tarkasti. Koe on ainoa laatuaan vuoden 2004 loppuun mennessä.



Kuva 5.3: Optisen Ramseyn menetelmän ionisignaalin aikakehitys, kun keskimääräinen pääkvanttiluku on  $np(0)$ -tiloille 33 ja  $nf(2)$ -tiloille 31,2. Alhaalla: Pelkkä virituspulssi ilman muokkauspulssia. Keskellä: Muokkauspulssi jättää jäljelle vain aaltopakettien  $np(0)$  tilat. Ylhäällä: Muokkauspulssi jättää jäljelle vain  $nf(2)$  tilat.



Kuva 5.4: Simuloidut Rydbergin tilojen populaatiot, kun interferenssi jättää jäljelle  $np(0)$  tilat (ylhäällä) tai  $nf(2)$  tilat (alhaalla peilikuvana).

## Luku 6

# Yhteenveto

Tässä tutkielmassa tutustuimme elektroniin aaltopaketteihin atomeissa ja molekyyliissä. Ne ovat mielenkiintoisia tutkittaessa klassisen ja kvanttifyysiikan rajaa sekä erityisesti molekyylien kvanttihallinnan ilmiöiden ymmärtämisessä. Kemistin kannalta kvanttihallinnasta tekee mielenkiintoisen se, että sen avulla voidaan muokata molekyyliä: dissosoida, muuttaa sisäistä rakennetta, herkistää molekyyli tietyille reaktioille tai estää reaktiota tapahtumasta. Erotuksena esimerkiksi valokemiaan on, että kvanttihallinnassa ilmiöt ovat koherentteja, joten hallinnan mahdollisuudet lisääntyvät.

Johdannossa kävimme läpi yleisiä huomioita ja muutamia esimerkkejä aaltopaketeista. Tutustuimme tasoaaltoihin, vapaan hiukkasen ja harmonisen värähtelijän aaltopaketteihin. Näiden yhteydessä huomasimme, että sidottujen tilojen aaltopaketit pysyvät koossa ja niiden aikakehityksessä nähdään jaksollisuutta toisin kuin sitomattomista tiloista muodostettut aaltopaketit, jotka lopulta leviävät rajatta.

Seuraavassa luvussa käsitelimme elektronisten aaltopakettien teoriaa atomeissa käyttäen esimerkkinä vetyatomia. Tarkastelimme yksittäistä ominaistilaa, jonka huomasimme olevan ajasta riippumaton. Seuraavaksi muodostimme aaltopaketin kahdesta ominaistilasta. Aaltopaketti värähteli taajuudella, jonka jakso vastaa klassisen elektronin ratajaksoa ellipsiradalla. Taajuutta kutsuttiin harmoniseksi taajuudeksi, koska haluttiin korostaa sen samankaltaisuutta molekyylien värähdyspektroskopian harmonisen taajuuden kanssa. Kolmesta vedyn Rydbergin tilasta muodostetussa aaltopakettissa näimme harmonisen taajuuden lisäksi ylivärähdyksen sekä epäharmonisuudesta johtuvan huojunnan.

Kolmannessa luvussa tutustuimme menetelmiin, joita tarvitaan tehtäessä kokeita elektronisille aaltopaketeille. Kokeissa käytetään lyhyitä laser-pulsseja virittämään aaltopaketteja, koska ne pystyvät luomaan kokeellisesti mitattavan määrän samassa tilassa olevia atomeja tai molekyyliä. Laser-pulssien muotoa voidaan muokata esimerkiksi AOM- tai LCM-menetelmillä ja niiden karakterisointiin käytetään FROG- tai XFROG-menetelmiä. Elektronisten aaltopakettien karakterisointiin sopivista menetelmistä esiteltiin tilojen populaatioiden määrittämiseen sopivat “viritä ja koeta”-menetelmä sekä valikoiva sähkökenttäionisaatio, aaltopakettien aikakehityksen tutkimiseen sopiva optinen Ramseyn menetelmä ja Weinacht *et al.*:n menetelmä, jolla voidaan määrittää elektroninen aaltofunktio täysin. Lopuksi käytiin läpi puoliaaltopulssien käyttäminen “Keplerin” pakettien luonnissa ja karakterisoinnissa.

Luku neljä esitteli lyhyesti kvanttihäiriösirontateorian ja atomeille tehtyjä kokeita. Kvanttihäiriösirontateoriassa käytetään ongelman fysikaalista luonnetta hyväksi ratkaistaessa systeemin aaltofunktioita. Systeemi kuvataan Rydbergin elektronin ja jäljelle jäävän ionisen ytimen aaltofunktioilla, jotka ovat kytkeytyneet toisiinsa ainoastaan ionisen ytimen alueella. Esitys muistuttaa sirontateoriaa, jossa Rydbergin elektroni siroaa ionisesta ytimestä.

Atomeille tehdyistä kokeista käsittelimme aluksi yhden radiaalisen aaltopaketin kokeen kalium-atomille. Seuraavaksi tutustuimme kokeeseen, jossa tarkasteltiin kahden aaltopaketin interferenssiä atomissa, kokeeseen, jossa radiaalisen aaltopaketin dynamiikkaan vaikutettiin magneettikentällä ja “Keplerin” paketille tehtyyn kokeeseen. Edelliset kokeet olivat alkaalimetalliatomeille, joilla on ainostaan yksi valenssielektroni. Kahden valenssielektronin atomien kokeisiin liittyen käsittelimme atomin itseionisaatiota ja ionisen ytimen jaksollisen virityksen vaikutusta aaltopaketin elinikään.

Viidennessä luvussa tutustuimme kahteen kokeeseen, jotka on tehty typpimonoksidille. Ensimmäisessä kokeessa tutkittiin radiaalisen aaltopaketin käyttäytymistä typpimonoksidissa ja havaittiin elektronisen aaltofunktion kytkeytyminen rotaatioaaltofunktiioon sekä lisääntynyt dispersio. Toinen koe käsitteli edellisen kokeen aaltopaketin pyörimismääräkvanttiluvun kvanttilähtöä. Tässä kokeessa oli nimenomaan oleellista, että se tehtiin molekyylille ja kvanttilähtömekanismi tunnettiin tarkasti, mikä tekee siitä ainoan laatuaan vuoden 2004 loppuun mennessä.

Tulevaisuudessa kvanttilähtömekanismien tuntemus lisääntyy uusien



kokeiden myötä. Kun mekanismit tunnetaan ja kokeelliset menetelmät kehittyvät tarpeeksi, ne mahdollistavat aivan uudenlaista kemiaa. Molekyylejä pystytään muokkaamaan lähes mielivaltaisesti. Sovelluskohteita on lukuisia, esimerkiksi nanoteknologia tulee hyötymään kvanttihallinnasta huomattavasti.



## Liite A

# Määritelmiä

Fourierin muunnos

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dk \quad (\text{A.1})$$

Käänteinen Fourierin muunnos

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \quad (\text{A.2})$$

Diracin delta

$$\delta(x) = \begin{cases} 1 & \text{kun } x = 0 \\ 0 & \text{kun } x \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Paikkaoperaattori paikka-avaruudessa

$$\hat{x} = x \quad (\text{A.4})$$

Paikkaoperaattori liikemääräavaruudessa

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad (\text{A.5})$$

Liikemääräoperaattori paikka-avaruudessa

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{A.6})$$

Paikkaoperaattori liikemääräavaruudessa

$$\hat{p} = p \quad (\text{A.7})$$

Hamiltonin operaattori monelle hiukkaselle

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{V} \quad (\text{A.8})$$

Energian operaattori

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$



## Liite B

# Tasoaaltojen normitus

Tasoaallot voidaan normittaa tarkastelemalla vapaata hiukkasta jaksollisessa järjestelmässä, jossa jakson pituus on  $L$ . Jaksollisuus vaatii, että aaltofunktio on sama yhden tai useamman jakson etäisyyden päässä eli

$$\psi(x) = \psi(x + nL) \quad (\text{B.1})$$

( $n$  on kokonaisluku). Aaltofunktiot ovat edelleen tasoaaltoja, mutta vain sellaiset, jotka täyttävät ehdon

$$\xi_k(x, t) = \xi_k(x + nL, t) = N e^{ikx - i\omega_k t} = N e^{ik(x+nL) - i\omega_k t}. \quad (\text{B.2})$$

Ehdon täyttävät ne, joille  $e^{iknL} = 1$ , joten  $k = \frac{2\pi m}{L}$  ( $m$  on kokonaisluku). Normittamalla aaltofunktiot yhden jakson aikana

$$\int_0^L |N|^2 dx = L|N|^2 = 1, \quad (\text{B.3})$$

saadaan  $N = \sqrt{1/L}$ .

Nyt voidaan suorittaa halutut laskut normitetuille tasoaalloille olettamalla, että  $L$  on hyvin suuri. Siten  $k$ :n arvot ovat lähes jatkuvia ja esimerkiksi summat aaltovektorien yli voidaan korvata integraaleilla. Laskujen jälkeen poistetaan tuloksesta jaksollisuus viemällä  $L$  äärettömäksi. Jaksollisuudesta tai äärellisestä koosta aiheutuvat termit saavat jakajakseen  $L \rightarrow \infty$  ja häviävät.



# Kirjallisuutta

- [1] A. Assion *et al.*, *Science* **282**, 919 (1998).
- [2] J. L. Herek *et al.*, *Nature* **417**, 533 (2002).
- [3] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Quantum Mechanics*, 2 ed. (Prentice Hall, Harlow, England, 2000).
- [4] R. A. L. Smith, J. R. R. Verlet, and H. H. Fielding, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 3567 (2003).
- [5] J. R. R. Verlet and H. H. Fielding, *International Reviews in Physical Chemistry* **20**, 283 (2001).
- [6] A. M. Weiner, *Review of Scientific Instruments* **71**, 1929 (2000).
- [7] *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*, edited by C. Rullière (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [8] D. J. Kane and R. Trebino, *Journal of Quantum Electronics* **29**, 571 (1993).
- [9] S. Linden, H. Giessen, and J. Kuhl, *Physica Status Solidi (b)* **206**, 119 (1998).
- [10] M. Strehle, U. Weichmann, and G. Gerber, *Physical Review A* **47**, 450 (1985).
- [11] T. F. Gallagher *et al.*, *Physical Review A* **16**, 1098 (1977).
- [12] L. D. Noordam, D. I. Duncan, and T. F. Gallagher, *Physical Review A* **45**, 4734 (1992).
- [13] T. C. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum, *Physical Review Letters* **80**, 5508 (1998).

- [14] Z. D. Gaeta, M. W. Noel, and C. R. Stroud, Jr., *Physical Review Letters* **73**, 636 (1994).
- [15] J. Bromage and C. R. Stroud, Jr., *Physical Review Letters* **83**, 4963 (1999).
- [16] J. Hare, M. Gross, and P. Goy, *Physical Review Letters* **61**, 1938 (1988).
- [17] F. Texier and C. Jungen, *Physical Review A* **59**, 412 (1999).
- [18] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, and H. B. van Linden van den Heuvell, *Physical Review Letters* **61**, 2099 (1988).
- [19] J. A. Yeazell and C. R. Stroud, Jr., *Physical Review A* **40**, 5040 (1989).
- [20] J. A. Yeazell and C. R. Stroud, Jr., *Physical Review A* **43**, 5153 (1991).
- [21] M. W. Noel and C. R. Stroud, Jr., *Physical Review Letters* **75**, 1252 (1995).
- [22] J. Wals, H. H. Fielding, W. J. F. Christian, L. C. Snoek, and H. B. van Linden van den Heuvell, *Physical Review Letters* **72**, 3783 (1994).
- [23] R. van Leeuwen, M. L. Bajema, and R. R. Jones, *Physical Review A* **61**, 022716 (2000).
- [24] D. W. Schumacher, B. J. Lyons, and T. F. Gallagher, *Physical Review Letters* **78**, 4359 (1997).
- [25] M. Strehle, U. Weichmann, and G. Gerber, *Physical Review A* **58**, 450 (1998).
- [26] X. Chen and J. A. Yeazell, *Physical Review Letters* **81**, 5772 (1998).
- [27] V. G. Stavros *et al.*, *Physical Review Letters* **83**, 2552 (1999).
- [28] V. G. Stavros *et al.*, *Physical Review Letters* **84**, 1847 (2000).
- [29] R. A. L. Smith *et al.*, *Faraday Discuss* **115**, 63 (2000).
- [30] J. R. R. Verlet, V. G. Stavros, R. S. Minns, and H. H. Fielding, *Physical Review Letters* **89**, 263004 (2002).
- [31] R. S. Minns, R. Patel, J. R. R. Verlet, and H. H. Fielding, *Physical Review Letters* **91**, 243601 (2003).