

Wyznaczenie stałych rotacyjnych na podstawie sygnału koherencji rotacyjnej w gazie

Uwaga: wersja β , ewentualne błędy proszę zgłaszać do autora

dr Kamil Polok

1 Teoria

1.1 Formalizm macierzy gęstości

1.1.1 Podstawy

Rozważmy układ znajdujący się w stanie opisanym następującą funkcją falową:

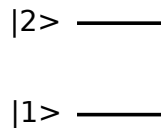
$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (1)$$

gdzie $|i\rangle$ to i -ta funkcja własna hamiltonianu, a współczynnik c_i jest liczbą zespoloną. Macierz gęstości dla takiego układu definiuje się jako:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (2)$$

a więc element macierzy gęstości jest równy:

$$\rho_{ab} = \langle a|\hat{\rho}|b\rangle = c_a c_b^*. \quad (3)$$



Rysunek 1: Układ 2-poziomowy

Układ, który daje się opisać funkcją falową (1) znajduje się w **stanie czystym**, a więc mamy pełną informację o stanie układu, mówimy, że stan układu stanowi **koherentną superpozycję stanów** $|i\rangle$. Za pomocą funkcji falowej nie daje się zapisać stanu układu, stanowiącego **statystyczną mieszaninę stanów**, w takim przypadku nie znamy stanu układu, a jedynie wiemy że znajduje się on w k -tym stanie z prawdopodobieństwem p_k . Mówimy wtedy, że znajduje się on w **stanie mieszanym**. Aby to zilustrować, rozważmy układ dwupoziomowy, przedstawiony na rysunku 1. W równowadze termicznej prawdopodobieństwa obsadzeń poziomów dane są rozkładem Boltzmanna:

$$p_1 = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (4a)$$

$$p_2 = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad (4b)$$

$$Z = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad (5)$$

gdzie k to stała Boltzmanna, T - temperatura, E_i to energia i -tego stanu. Macierz gęstości w takim przypadku można zapisać jako sumę macierzy gęstości stanów czystych przemnożonych przez odpowiadające im prawdopodobieństwa:

$$\hat{\rho} = p_1|1\rangle\langle 1| + p_2|2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & p_2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Elementy pozadiagonalne są tutaj zerowe. Sytuacji tej nie da się opisać za pomocą jednej funkcji falowej. Jeśli przyjmiemy następującą postać funkcji falowej:

$$|\Psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle, \quad (7)$$

gdzie $|c_1|^2 = p_1$ oraz $|c_2|^2 = p_2$, otrzymamy następującą macierz gęstości:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \begin{pmatrix} p_1 & c_1c_2^* \\ c_1^*c_2 & p_2 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & p_2 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Jak widać macierz gęstości dla statystycznej mieszaniny stanów i koherentnej superpozycji stanów jest inna. W obu przypadkach zgadzają się elementy na diagonalu, jednak w przypadku mieszaniny statystycznej stanów $|1\rangle$ i $|2\rangle$ brak jest członów pozadiagonalnych. Warto tu wspomnieć, że w ogólności macierz gęstości dla statystycznej mieszaniny stanów może zawierać niezerowe człony pozadiagonalne, jeśli funkcja falowa przynajmniej dla części rozważanych stanów czystych nie jest funkcją własną Hamiltonianu, a więc stanowi koherentną superpozycję stanów własnych Hamiltonianu. Jeśli zapiszemy macierz gęstości dla bardziej ogólnego przypadku:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{\rho}^{(k)} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \quad (9)$$

gdzie funkcje $|\psi_k\rangle$ opisują stany czyste, które można rozpisać jak w równaniu (1). Zwróćmy teraz uwagę na postać diagonalnych i pozadiagonalnych elementów macierzy gęstości:

$$\rho_{aa} = \langle a|\hat{\rho}|a\rangle = \sum_k p_k \langle a|\hat{\rho}^{(k)}|a\rangle = \sum_k p_k \left| c_a^{(k)} \right|^2, \quad (10a)$$

$$\rho_{ab} = \langle a|\hat{\rho}|b\rangle = \sum_k p_k \langle a|\hat{\rho}^{(k)}|b\rangle = \sum_k p_k c_a^{(k)} c_b^{(k)*}. \quad (10b)$$

Jak widać, człony diagonalne są rzeczywiste i stanowią sumę ważoną prawdopodobieństw obsadzeń poziomów w poszczególnych stanach, elementy te są zwane **populacjami** ($\left| c_a^{(k)} \right|^2$ jest rzeczywiste i nieujemne, wyraża prawdopodobieństwo wystąpienia układu w stanie własnym Hamiltonianu $|a\rangle$ dla k -tego stanu czystego). W przypadku elementów pozadiagonalnych mamy do czynienia z liczbami zespolonymi, opisującymi kwantową interferencję, są one nazywane **koherencjami**. Warto tu zwrócić uwagę, że np. w przypadku losowych faz koherencje mogą się kasować, dając w efekcie diagonalną całkowitą macierz gęstości.

Ponieważ elementy diagonalne opisują prawdopodobieństwa obsadzeń, poszczególnych poziomów, mamy następującą właściwość śladu macierzy gęstości:

$$\text{Tr}\hat{\rho} = \sum_i \rho_{ii} = 1 \quad (11)$$

W przypadku stanu mieszanego, wartość oczekiwaną operatora \hat{A} można zapisać jako:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \sum_k p_k \sum_{i,j} \underbrace{c_i^{(k)*} c_j^{(k)}}_{\rho_{ji}^{(k)}} \underbrace{\langle i | \hat{A} | j \rangle}_{A_{ij}} = \sum_{ij} \rho_{ji} A_{ij} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}) \quad (12)$$

Aby opisać ewolucję czasową macierzy gęstości, skorzystajmy z równania Schrödingera zależnego od czasu:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_k\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi_k\rangle \quad (13)$$

Dla wektora bra powyższe równanie ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_k | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi_k | \hat{H} \quad (14)$$

Dla macierzy gęstości można zapisać:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(k)} = \frac{\partial |\psi_k\rangle}{\partial t} \langle \psi_k | + |\psi_k\rangle \frac{\partial \langle \psi_k |}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi_k\rangle \langle \psi_k | + \frac{i}{\hbar} |\psi_k\rangle \langle \psi_k | \hat{H} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}^{(k)}]. \quad (15)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób równanie Liouville - von Neumana. Można łatwo pokazać, że równanie to jest prawdziwe również dla stanów mieszanych:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (16)$$

1.1.2 Przykłady

Układ 2-poziomowy

Dla izolowanego układu 2-poziomowego, hamiltonian ma następującą postać:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Podstawiając go do równania (16), otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \begin{pmatrix} 0 & i\omega_{12}\rho_{12} \\ -i\omega_{12}\rho_{21} & 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

gdzie $\omega_{12} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar}$. Rozwiązaniem tego równania jest:

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(0) & \rho_{12}(0)e^{i\omega_{12}t} \\ \rho_{21}(0)e^{-i\omega_{12}t} & \rho_{22}(0) \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Widzimy więc, że populacje nie ulegają zmianie, zaś koherencje oscylują z częstością ω_{12} . Gdybyśmy dla tego układu przeprowadzili obliczenia, podstawiając funkcję falową (1) do równania Schrödingera zależnego od czasu (13), otrzymalibyśmy współczynniki c_i w postaci $c_i(t) = c_i(0)e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}$. Korzystając z równań (2) i (3) można otrzymać macierz gęstości w postaci (19). Jeśli chcemy uwzględnić zanik koherencji w czasie np. w wyniku zderzeń naszych atomów 2-poziomowych, tłumienie należy uwzględnić fenomenologicznie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \begin{pmatrix} 0 & i\omega_{12}\rho_{12} - \gamma\rho_{12} \\ -i\omega_{12}\rho_{21} - \gamma\rho_{21} & 0 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Otrzymujemy wtedy:

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(0) & \rho_{12}(0)e^{-\gamma t}e^{i\omega_{12}t} \\ \rho_{21}(0)e^{-\gamma t}e^{-i\omega_{12}t} & \rho_{22}(0) \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Układ 2-poziomowy, relaksacja stanu wzbudzonego

Założmy teraz, że w naszym układzie dochodzi do relaksacji stanu wzbudzonego przez emisję spontaniczną, opisaną przez stałą γ (stałą tą można powiązać z odpowiednim współczynnikiem Einsteina). Uwzględniamy to, zapisując równanie na ewolucję czasową macierzy gęstości w następujący sposób:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \begin{pmatrix} +\gamma\rho_{22} & i\omega_{12}\rho_{12} - \frac{\gamma}{2}\rho_{12} \\ -i\omega_{12}\rho_{21} - \frac{\gamma}{2}\rho_{21} & -\gamma\rho_{22} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Otrzymujemy wtedy:

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} 1 - \rho_{22}(0)e^{-\gamma t} & \rho_{12}(0)e^{-\frac{\gamma}{2}t}e^{i\omega_{12}t} \\ \rho_{21}(0)e^{-\frac{\gamma}{2}t}e^{-i\omega_{12}t} & \rho_{22}(0)e^{-\gamma t} \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Układ 2-poziomowy, oddziaływanie z polem

W przypadku oddziaływania z polem elektrycznym, hamiltonian można wyrazić, jako:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (24)$$

gdzie oddziaływanie z polem opisuje hamiltonian \hat{H}' , a jego elementy można zapisać jako:

$$H'_{ij} = \langle i|\hat{H}'|j\rangle = \langle i| -\vec{\mu} \cdot \vec{E}|j\rangle, \quad (25)$$

gdzie $\vec{\mu} = e\vec{r}$ jest operatorem momentu dipolowego. Rozważamy tutaj oddziaływanie z polem elektrycznym fali elektromagnetycznej, wyrażonym jako:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (26)$$

Ze względu na symetrię \vec{r} , elementy H'_{ij} dla $i = j$ są zerowe. Podstawiając nasz hamiltonian do równania Liouville - von Neumana (16), otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}', \hat{\rho}]. \quad (27)$$

Jeśli w równaniach na elementy macierzy gęstości uwzględnimy też relaksację stanu wzbudzonego, opisywaną przez stałą γ , przyjmą one następującą postać:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11} = -i\frac{\Omega}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) (\rho_{12} - \rho_{21}) + \gamma\rho_{22}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{22} = -\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{12} = -i\frac{\Omega}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) (\rho_{11} - \rho_{22}) + i\omega_{12}\rho_{12} - \frac{\gamma}{2}\rho_{12}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{21} = -\frac{\partial}{\partial t}\rho_{12}^*, \quad (31)$$

gdzie $\Omega = \frac{1}{\hbar}\langle 1|\hat{H}'|2\rangle = \frac{1}{\hbar}\langle 2|\hat{H}'|1\rangle$ jest częstością Rabięgo, której sens zostanie podany w dalszej części. W poprzednich przykładach, widzieliśmy, że pod nieobecność pola, koherencje oscylowały z częstością ω_{12} . Koherencje zapiszemy teraz w postaci:

$$\rho_{12} = \tilde{\rho}_{12}e^{i\omega t}, \quad (32)$$

$$\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21}e^{-i\omega t}, \quad (33)$$

gdzie jeśli jesteśmy blisko rezonansu, człony $\tilde{\rho}_{12}$ i $\tilde{\rho}_{21}$ będą wykazywały powolne oscylacje. Podstawiając tą postać do równań na elementy macierzy gęstości, dostajemy:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11} = -i\frac{\Omega}{2} [\tilde{\rho}_{12} (e^{i2\omega t} + 1) - \tilde{\rho}_{21} (e^{-i2\omega t} + 1)] + \gamma\rho_{22}, \quad (34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{22} = -\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11}, \quad (35)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{12} = -i\frac{\Omega}{2} (e^{-i2\omega t} + 1) (\rho_{11} - \rho_{22}) + i(\omega_{12} - \omega)\tilde{\rho}_{12} - \frac{\gamma}{2}\tilde{\rho}_{12}, \quad (36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{21} = -\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{12}^*, \quad (37)$$

Jeżeli jesteśmy blisko rezonansu, możemy uznać, że człony oscylujące w powyższych równaniach w porównaniu do członów stałych dadzą niewielki wkład przy całkowaniu i możemy je pominąć. Otrzymujemy więc:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11} = -i\frac{\Omega}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) + \gamma\rho_{22}, \quad (38)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{12} = -i\frac{\Omega}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) + i(\omega_{12} - \omega)\tilde{\rho}_{12} - \frac{\gamma}{2}\tilde{\rho}_{12}, \quad (39)$$

Rozwiązanie powyższych równań jest nietrywialne i w niniejszym skrypcie zostanie wyprowadzone rozwiązanie jedynie dla przypadku w rezonansie, z brakiem tłumienia. Tak więc powyższe równania upraszczają się do postaci:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11} = -i\frac{\Omega}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}), \quad (40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{12} = -i\frac{\Omega}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}), \quad (41)$$

W celu znalezienia rozwiązania, wykonujemy poniższe przekształcenia:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) = -i\Omega (\rho_{11} - \rho_{22}), \quad (42)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) = -i\Omega \left(\frac{\partial}{\partial t}\rho_{11} - \frac{\partial}{\partial t}\rho_{22} \right) = -2i\Omega \frac{\partial}{\partial t}\rho_{11}, \quad (43)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) = -\Omega^2 (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}). \quad (44)$$

Rozwiązaniem ostatniego z powyższych równań jest:

$$\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21} = C_1 e^{i\Omega t} + C_2 e^{-i\Omega t}. \quad (45)$$

Ponieważ $\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21} = \tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^* = 2i \operatorname{Im}\{\tilde{\rho}_{12}\}$, C_1 musi być równe $-C_2$. Mamy więc:

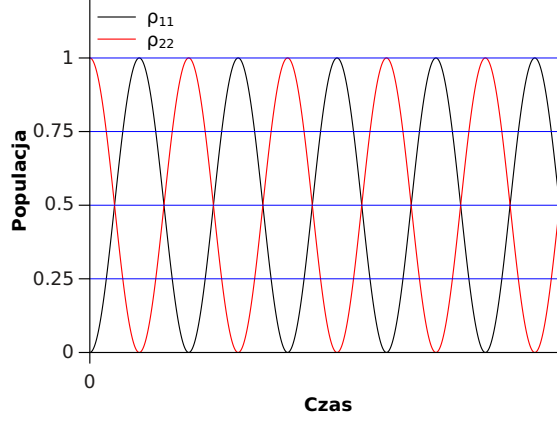
$$\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21} = C_1 (e^{i\Omega t} - e^{-i\Omega t}) = 2iC_1 \sin \Omega t. \quad (46)$$

Podstawiając otrzymany wynik do równania (40) i wykonując całkowanie, mając na uwadze, że $\rho_{11}(0) = 1$, otrzymujemy:

$$\rho_{11} = 1 - C_1(\cos \Omega t - 1), \quad (47)$$

$$\rho_{22} = C_1(\cos \Omega t - 1), \quad (48)$$

$$(49)$$



Rysunek 2: Oscylacje Rabiego bez uwzględnienia relaksacji

Podstawiamy teraz równania (47), (48) i (46) do równania (42):

$$2iC_1\Omega \cos \Omega t = -i\Omega (1 - 2C_1(\cos \Omega t - 1)), \quad (50)$$

$$2C_1 \cos \Omega t = -1 + 2C_1 \cos \Omega t - 2C_1, \quad (51)$$

$$0 = -1 - 2C_1, \quad (52)$$

$$C_1 = -\frac{1}{2}. \quad (53)$$

Ostatecznie otrzymujemy populacje w następującej postaci:

$$\rho_{11} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \Omega t, \quad (54)$$

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \Omega t. \quad (55)$$

$$(56)$$

Widzimy więc, że nasze populacje będą oscylowały z częstotścią Rabiego Ω pomiędzy pełnym i zerowym obsadzeniem, jak to zostało przedstawione na rysunku 2. Oznacza to, że możemy uzyskać inwersję obsadzeń w układzie 2-poziomym, należy jednak pamiętać że sytuacja ta nie odpowiada stanowi stacjonarnemu. W przypadku uwzględnienia tłumienia, rozwiązane dla populacji stanu wzbudzonego przyjmuje postać:

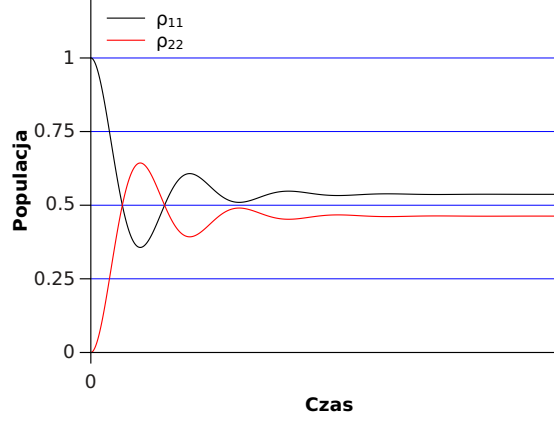
$$\rho_{22} = \frac{\Omega^2}{2\Omega^2 + \gamma^2} \left[1 - e^{-\frac{3}{4}\gamma t} \left(\cos \Omega' t + \frac{3\gamma}{4\Omega'} \sin \Omega' t \right) \right], \quad (57)$$

gdzie $\Omega' = \sqrt{\Omega^2 + \frac{1}{8}\gamma^2}$.

W powyższym rozwiązaniu oscylacje Rabiego są tłumione (rysunek 3, osiągając dla stanu stacjonarnego populację w stanie wzbudzonym daną wzorem:

$$\rho_{22}(\infty) = \frac{\Omega^2}{2\Omega^2 + \gamma^2}. \quad (58)$$

Widzimy więc, że w stanie stacjonarnym inwersja obsadzeń nie jest możliwa w układzie 2-poziomym, obsadzenie poziomu górnego nie przekracza 0.5.



Rysunek 3: Oscylacje Rabiego z relaksacją

1.2 Harmoniki sferyczne i ich właściwości

1.2.1 Harmoniki sferyczne

Harmoniki sferyczne stanowią rozwiązania równania Schrödingera dla liniowego rotatora sztywnego we współrzędnych sferycznych:

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = \frac{\hat{L}^2}{2I}Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi), \quad (59)$$

gdzie I jest momentem bezwładności, kąt θ to odległość biegunowa, kąt ϕ to długość azymutalna, zaś \hat{L} operatorem momentu pędu, którego kwadrat we współrzędnych sferycznych ma następującą postać:

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \quad (60)$$

Poszczególne harmoniki sferyczne są określone przez liczby kwantowe J i M , kwantujące odpowiednio całkowity moment pędu oraz jego rzut na wybrany kierunek. Harmonikę sferyczną możemy zapisać w następujący sposób:

$$|JM\rangle = Y_{JM}(\theta, \phi) = N_{J|M|} P_{J|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi}, \quad (61)$$

gdzie $N_{J|M|}$ jest stałą normalizacyjną:

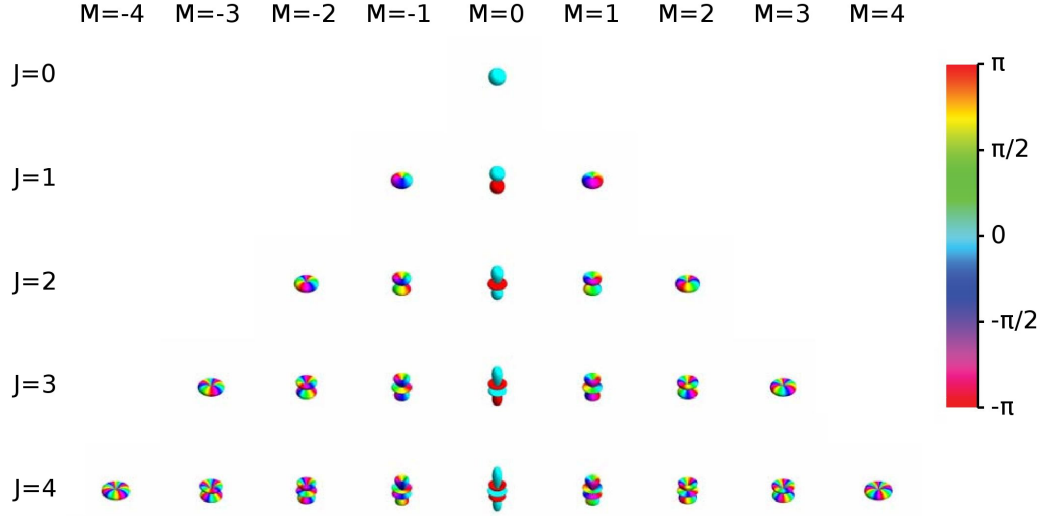
$$N_{J|M|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{2J+1}{2} \frac{(J+|M|)!}{(J-|M|)!} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (62)$$

natomiast $P_{J|M|}(\cos \theta)$ jest stowarzyszonym wielomianem Legendre'a:

$$P_{J|M|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|M|}{2}} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} P_J(x), \quad (63)$$

gdzie $P_J(x)$ jest wielomianem Legendre'a:

$$P_J(x) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J}{dx^J} (x^2 - 1)^J. \quad (64)$$



Rysunek 4: Harmoniki sferyczne dla $J=0\dots 4$. Wartość $|Y_{JM}(\theta, \phi)|$ jest reprezentowana przez odległość konturu od środka układu współrzędnych, zaś faza przedstawiona jest za pomocą mapy kolorów.

Jak widać na podstawie równań (63) i (64), $P_{J|M|}(\cos \theta)$ jest niezerowe tylko dla $M = -J, -J + 1, \dots, J$. Harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatorów kwadratu momentu pędu (\hat{L}^2), rzutu momentu pędu na wybrany kierunek (\hat{L}_z) oraz całkowitej energii (\hat{H}). Odpowiednie wartości własne uzyskujemy przez podziałanie odpowiednim operatorem na harmonikę sferyczną:

$$\hat{L}^2|JM\rangle = \hbar^2 J(J+1)|JM\rangle, \quad (65)$$

$$\hat{L}_z|JM\rangle = \hbar M|JM\rangle, \quad (66)$$

$$\hat{H}|JM\rangle = hcBJ(J+1)|JM\rangle, \quad (67)$$

gdzie $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h jest stałą Plancka, c jest prędkością światła w próżni, zaś B jest stałą rotacyjną i jest ona tu wyrażona w cm^{-1} :

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I c} \quad (68)$$

Model liniowego rotatora sztywnego można zastosować (przy założeniu sztywności wiązania) w przypadku cząsteczek liniowych takich, jak np. H_2 , N_2 , czy O_2 . Harmoniki sferyczne wyrażają gęstość prawdopodobieństwa dla danej orientacji cząsteczki. Kilka pierwszych harmonik zostało przedstawionych na rysunku 4.

1.2.2 Ortonormalność

Harmoniki sferyczne są funkcjami ortonormalnymi:

$$\langle JM|J'M'\rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{JM}^*(\theta, \phi) Y_{J'M'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (69)$$

1.2.3 Symetria ze wzgl. na zamianę jąder

Jeśli zamienimy miejscami jądra w cząsteczce dwuatomowej, odpowiada to odbiciu względem środka inwersji, co daje zmianę kątów $\phi \rightarrow \phi + \pi$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$. W takiej sytuacji otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
Y_{JM}(\pi - \theta, \phi + \pi) &= N_{|JM|} P_{|JM|}(\cos(\pi - \theta)) e^{iM(\phi + \pi)} = \\
&= N_{|JM|} P_{|JM|}(-\cos \theta) (-1)^M e^{iM(\phi)} = \\
&= N_{|JM|} (-1)^{J+|M|} P_{|JM|}(\cos \theta) (-1)^M e^{iM(\phi)} = \\
&= (-1)^{J+|M|+M} Y_{JM}(\theta, \phi) = (-1)^J Y_{JM}(\theta, \phi)
\end{aligned} \tag{70}$$

Jak widać funkcja rotacyjna jest symetryczna ze względu na zamianę jąder dla J parzystych i antysymetryczna dla J nieparzystych. Opisaną tutaj zmianę funkcji rotacyjnej pod wpływem odbicia względem środka inwersji łatwo zauważyć dla kilku pierwszych harmonik sferycznych przedstawionych na rysunku 4. Powyższa zależność zostanie wykorzystana w podrozdziale 1.5, gdzie został omówiony wpływ statystyki jądrowej na obsadzenie poziomów rotacyjnych.

1.2.4 Całki z $\cos^2 \theta$

W podrozdziałach 1.3 oraz 1.4 wykorzystywane będą całki o następującej postaci:

$$\langle JM | \cos^2 \theta | J' M' \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{JM}^*(\theta, \phi) \cos^2 \theta Y_{J'M'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \tag{71}$$

Po podstawieniu wyrażeń na $Y_{JM}(\theta, \phi)$ i $Y_{J'M'}(\theta, \phi)$, w równaniu (71) pojawia się następująca całka:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(M'-M)\phi} d\phi = 2\pi \delta_{MM'} \tag{72}$$

Z równań (63) i (64) widać, że dla $M = M'$, pod całką $\langle JM | \cos^2 \theta | J' M \rangle$ znajduje się suma potęg $\cos \theta$ o parzystości takiej, jak $J + J'$. Suma ta jest mnożona przez $\sin \theta$. Na podstawie następujących właściwości:

$$\int_0^\pi \cos^{2n+1} \theta \sin \theta d\theta = - \int_1^{-1} x^{2n+1} dx = 0, \tag{73a}$$

$$\int_0^\pi \cos^{2n} \theta \sin \theta d\theta = - \int_1^{-1} x^{2n} dx = \frac{2}{2n+1}, \tag{73b}$$

wniosujemy, że całki $\langle JM | \cos^2 \theta | J' M \rangle$ mogą być niezerowe tylko dla $J' = J \pm 2n$. Aby jeszcze bardziej zawęzić zakres par J, J' , dla których rozważane całki są niezerowe, wyrazimy $\cos^2 \theta$ przez harmoniki sferyczne:

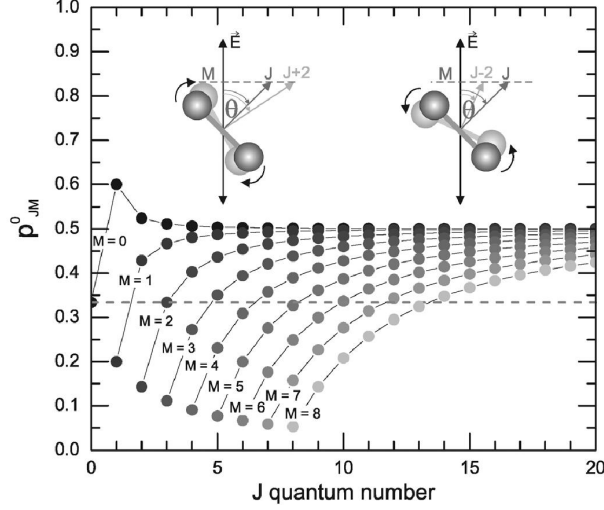
$$Y_{0,0} = N_{0,0}, \tag{74}$$

$$Y_{2,0} = N_{2,0} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \tag{75}$$

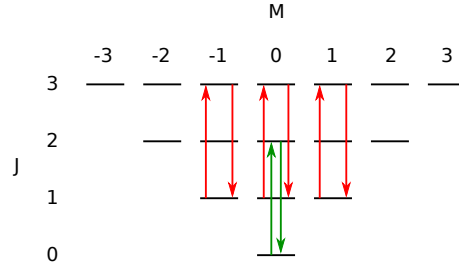
$$\langle JM | \cos^2 \theta | J' M \rangle = \frac{2}{3N_{2,0}} \langle JM | Y_{2,0}(\theta, \phi) | J' M \rangle + \frac{1}{3N_{0,0}} \langle JM | Y_{0,0}(\theta, \phi) | J' M \rangle, \tag{76}$$

Skorzystamy teraz z następującej zależności:

$$\langle JM | Y_{J''M''}(\theta, \phi) | J' M' \rangle \sim \delta_{M, M'+M''}, \tag{77}$$



Rysunek 5: Wartości całki $p_{JM}^0 = \langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle$ w zależności od J i M . Rysunki znajdujące się na wykresie pokazują wpływ przejść $\Delta M = 0$, $\Delta J = \pm 2$ na orientację molekuly.



Rysunek 6: Przejścia pomiędzy poziomami rotacyjnymi, spełniające regułę wyboru $\Delta M = 0$, $\Delta J = \pm 2$.

gdzie powyższa całka jest zerowa, jeśli J , J' , J'' nie tworzą trójkąta. W związku z tym całka $\langle JM | Y_{0,0}(\theta, \phi) | J'M \rangle$ jest niezerowa tylko dla $J' = J$, zaś całka $\langle JM | Y_{2,0}(\theta, \phi) | J'M \rangle$ może być niezerowa tylko dla $J' = J, J \pm 1, J \pm 2$. Uwzględniając wyprowadzone wcześniej reguły $M' = M$, $J' = J \pm 2n$, otrzymujemy ostatecznie:

$$\langle JM | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \sim \delta_{M,M'} \delta_{J,J' \pm 2} \quad (78)$$

Na rysunku 5 została zobrazowana zmiana orientacji cząsteczki podczas przejścia $\Delta M = 0$, $\Delta J = \pm 2$. Ponadto zostały zaprezentowane wartości całek $\langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle$ w zależności od J i M . Całki te spełniają następującą zależność:

$$\frac{1}{2J+1} \sum_{M=-J}^{M=J} \langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle = \frac{1}{3} \quad (79)$$

Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku przejść $\Delta M = 0$, $\Delta J = \pm 2$, nie biorą w nich udziału 4 poziomy o największych i najmniejszych wartościach liczby kwantowej M z poziomu o większej wartości liczby kwantowej J (patrz rys. 6). Jeśli dla danej wartości liczby kwantowej J

w wyniku przejść zwiększy się populacja dla poziomów o mniejszej wartości bezwzględnej liczby kwantowej M , a dla poziomów o większej wartości nie ulegnie zmianie, to jak widać z rysunku 5, średnia wartość $\cos^2 \theta$ będzie większa od $\frac{1}{3}$ i pojawi się niezerowa średnia orientacja cząsteczek.

W dalszej części skryptu wykorzystywana będzie jeszcze jedna zależność, podana tutaj bez wprowadzenia:

$$\sum_{M=-J}^{M=J} |\langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle|^2 = \frac{1}{15} \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)} \quad (80)$$

1.3 Macierz gęstości po oddziaływaniu z impulsem pompującym

Elementy macierz gęstości dla boltzmannowskiego rozkładu obsadzeń poziomów rotacyjnych mają następującą postać:

$$\rho_{JM'J''M''}^{(0)} = \delta_{JJ'} \delta_{MM''} \frac{e^{-\frac{E_J}{kT}}}{\sum_{J''=0}^{\infty} (2J''+1) e^{-\frac{E_{J''}}{kT}}}, \quad (81)$$

gdzie k to stała Boltzmann, T to temperatura, zaś energia E_J jest wyrażona jako:

$$E_J = hcB(J+1)J \quad (82)$$

Hamiltonian układu w czasie oddziaływania z impulsem pompującym można zapisać jako:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (83)$$

gdzie H_0 to Hamiltonian układu pod nieobecność pola, zaś H_{int} opisuje energię oddziaływania z polem:

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{2} \Delta \alpha |E(t)|^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \alpha_{\perp} |E(t)|^2 \quad (84)$$

Ewolucję czasową macierzy gęstości opisuje równanie Liouville - von Neumana:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \quad (85)$$

Równanie to dla konkretnego elementu macierzy gęstości przyjmuje następującą postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{JM'J''M''}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{J''M''} (H_{JM'J''M''} \rho_{J''M''J'M'} - \rho_{JM'J''M''} H_{J''M''J'M'}) = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{J''M''} (\langle JM | H_0 | J''M'' \rangle \rho_{J''M''J'M'} - \langle J''M'' | H_0 | J'M' \rangle \rho_{JM'J''M''}) + \\ &+ \frac{i}{2\hbar} \Delta \alpha |E(t)|^2 \sum_{J''M''} (\langle JM | \cos^2 \theta | J''M'' \rangle \rho_{J''M''J'M'} - \langle J''M'' | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{JM'J''M''}) + \\ &+ \frac{i}{2\hbar} \alpha_{\perp} |E(t)|^2 \sum_{J''M''} (\langle JM | J''M'' \rangle \rho_{J''M''J'M'} - \langle J''M'' | J'M' \rangle \rho_{JM'J''M''}) \end{aligned} \quad (86)$$

Korzystając z ortogonalności harmonik sferycznych [równanie (69)] oraz faktu, że $\langle JM | H_0 | J'M' \rangle = E_{J'} \langle JM | J'M' \rangle$, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{JM'J''M''}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \rho_{JM'J''M''} (E_J - E_{J'}) + \\ &+ \frac{i}{2\hbar} \Delta \alpha |E(t)|^2 \sum_{J''M''} (\langle JM | \cos^2 \theta | J''M'' \rangle \rho_{J''M''J'M'} - \langle J''M'' | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{JM'J''M''}) \end{aligned} \quad (87)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że całki $\langle JM | \cos^2 \theta | J'' M'' \rangle$ są niezerowe tylko gdy $M'' = M$ i $J'' = J, J \pm 2$ [równanie (78)] otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_{JM J' M'}}{\partial t} = & -\frac{i}{\hbar} \rho_{JM J' M'} (E_J - E_{J'}) + \\
& + \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J-2)M \rangle \rho_{(J-2)M J' M'} + \\
& + \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JM J' M'} + \\
& + \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \rho_{(J+2)M J' M'} + \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle (J'-2)M' | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{JM (J'-2)M'} + \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle J'M' | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{JM J' M'} + \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle (J'+2)M' | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{JM (J'+2)M'}
\end{aligned} \tag{88}$$

W przypadku elementów diagonalnych macierzy gęstości powyższe wyrażenie przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_{JM JM}}{\partial t} = & \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J-2)M \rangle \rho_{(J-2)M JM} + \\
& + \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \rho_{(J+2)M JM} + \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle (J-2)M | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JM (J-2)M} + \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle (J+2)M | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JM (J+2)M}
\end{aligned} \tag{89}$$

Jak widać, prędkość zmian elementów diagonalnych $\rho_{JM JM}$ zależy tylko od elementów pozadiagonalnych. Prędkość zmian elementów pozadiagonalnych $\rho_{JM J' M'}$ zależy jednocześnie od elementów diagonalnych i pozadiagonalnych dla $J' = J, J \pm 2$ i $M = M'$, zaś w pozostałych przypadkach tylko od elementów pozadiagonalnych. W naszych rozważaniach zakładamy że przed oddziaływaniem z impulsem macierz gęstości posiada niezerowe elementy tylko na diagonalu (brak koherencji). W związku z tym $\rho_{JM J' M'}(t) = 0$ dla $J - J' = 2n + 1$, ponieważ prędkość zmian dla elementów o nieparzystej różnicy liczby kwantowej J zależy tylko od elementów o nieparzystej różnicy tejże liczby kwantowej. W analogiczny sposób można pokazać, że $\rho_{JM J' M'}(t) = 0$ dla $M \neq M'$. Tak więc w wyniku oddziaływania zmiany mogą ulec tylko elementy $\rho_{JM (J \pm 2n)M}$. Zakładamy teraz, że oddziaływanie z impulsem laserowym zaburza macierz gęstości w niewielkim stopniu. Możemy więc przyjąć, że $\frac{\partial}{\partial t} \rho_{JM (J \pm 2n)M} = 0$ dla $n \neq 1$, ponieważ tylko $\rho_{JM (J \pm 2)M}$ zależą od elementów diagonalnych macierzy gęstości, które to mogą mieć duże wartości. Z założenia tego wynika więc, że zmiana obsadzeń jest zaniedbywalna (zmiana $\rho_{JM JM}$ zależy tylko od członów pozadiagonalnych), zaś koherencje powstają jedynie pomiędzy poziomami o $\Delta J = \pm 2$ i $\Delta M = 0$. Założenie niewielkiego zaburzenia pozwala uprościć równanie na ewolucję czasową $\rho_{JM (J \pm 2)M}$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_{JM (J+2)M}}{\partial t} = & \frac{i}{\hbar} \rho_{JM (J+2)M} (E_{J+2} - E_J) \\
& - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \left(\rho_{JM JM} - \rho_{(J+2)M (J+2)M} \right).
\end{aligned} \tag{90}$$

Powyższe równania nie uwzględniają procesów odpowiedzialnych za dekoherencję (np. zderzeń cząsteczek). Ich udział można uwzględnić fenomenologicznie poprzez wprowadzenie stałej zaniku

Γ do równania (90), przy czym dla uproszczenia zakładamy tu niezależność Γ od J i M :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{JM(J+2)M}}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \rho_{JM(J+2)M} (E_{J+2} - E_J) - \Gamma \rho_{JM(J+2)M} \\ &\quad - \frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right). \end{aligned} \quad (91)$$

Aby otrzymać zależność $\rho_{JM(J+2)M}$ od czasu całkujemy powyższe równanie (patrz uzupełnienie A). Otrzymujemy następującą zależność:

$$\begin{aligned} \rho_{JM(J+2)M} &= -\frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^t |E(t')|^2 e^{i\omega_{J,J+2} - \Gamma)(t-t')} dt', \end{aligned} \quad (92)$$

gdzie $\omega_{J,J+2}$ jest częstością kołową oscylacji koherencji i wyraża się wzorem:

$$\omega_{J,J+2} = \frac{1}{\hbar} (E_{J+2} - E_J) \quad (93)$$

Podstawiając do równania (92) impuls laserowy o kształcie funkcji Gaussa:

$$E(t) = E_0 e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2} e^{i\omega t}, \quad (94)$$

otrzymujemy następującą postać $\rho_{JM(J+2)M}$ po oddziaływaniu z impulsem (patrz uzupełnienie B):

$$\begin{aligned} \rho_{JM(J+2)M} &= -\frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \\ &\quad \cdot |E_0|^2 \frac{\sqrt{\pi} \tau_p}{2\sqrt{\ln 2}} e^{-\frac{(\omega_{J,J+2} - \Gamma)^2 \tau_p^2}{16 \ln 2}} e^{-\Gamma t} e^{i \left(\omega_{J,J+2} t - \frac{\omega_{J,J+2} \Gamma \tau_p^2}{8 \ln 2} \right)}, \end{aligned} \quad (95)$$

Człony przed funkcjami wykładniczymi pokazują nam, że amplituda uzyskanej koherencji zależy między innymi od anizotropii polaryzowalności cząsteczek oraz różnicy obsadzeń poziomów, pomiędzy którymi uzyskujemy koherencję. Pierwsza funkcja wykładnicza zawiera człon $\omega_{J,J+2} \tau_p$, który wskazuje, że dla większych odległości pomiędzy poziomami rotacyjnymi (większych częstości oscylacji w sygnale) dobrze jest stosować krótsze impulsy laserowe. Druga funkcja wykładnicza opisuje zanik koherencji związany np. ze zderzeniami cząsteczek, zaś ostatnia opisuje oscylację koherencji.

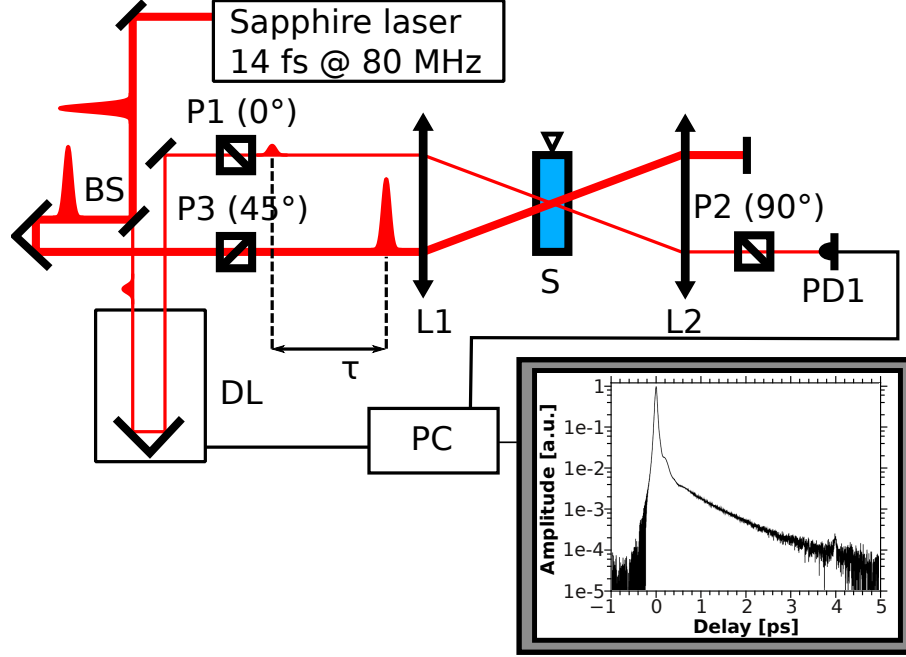
1.4 Dwójłomność próbki

Jeśli w ośrodku statystycznie izotropowym wyindukujemy dwójłomność za pomocą liniowo spolaryzowanego impulsu laserowego, możemy ją opisać, jako różnicę współczynników załamania w kierunkach równoległym i prostopadłym do kierunku polaryzacji impulsu:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}, \quad (96)$$

Współczynnik załamania jest związany z wartościami własnymi tensorów względnej przenikalności elektrycznej i podatności elektrycznej:

$$n_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{\parallel}} = \sqrt{1 + \chi_{\parallel}}, \quad (97a)$$



Rysunek 7: Schemat uproszczony układu do pomiaru optycznego efektu Kerra (nie uwzględniający detekcji heterodynowej). BS – płytkę światłdzielącą, DL – linia opóźniająca, kontrolująca opóźnienie τ impulsu sondującego względem pompującego, P1, P2, P3 – polaryzatory, L1, L2 – soczewki, S – próbka, QWP – płytkę ćwierćfalową, PD – fotodioda, PC - komputer

$$n_{\perp} = \sqrt{\epsilon_{\perp}} = \sqrt{1 + \chi_{\perp}}, \quad (97b)$$

Jeśli wprowadzone przez impuls zaburzenie podatności elektrycznej jest niewielkie, możemy powyższe równania zapisać jako:

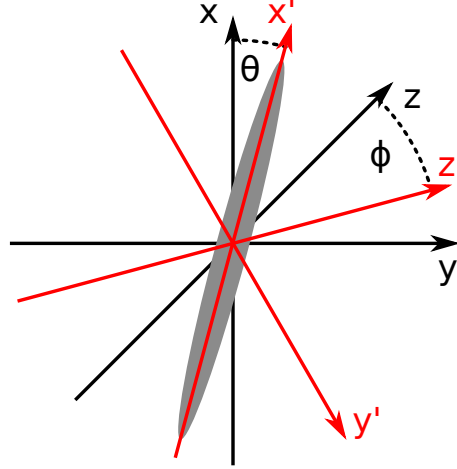
$$n_{\parallel} = n_0 + \frac{1}{2n_0} \delta\chi_{\parallel}, \quad (98a)$$

$$n_{\perp} = n_0 + \frac{1}{2n_0} \delta\chi_{\perp}, \quad (98b)$$

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} \Delta\chi, \quad (98c)$$

gdzie $n_0 = \sqrt{1 + \chi}$ to współczynnik załamania układu niezaburzonego, $\delta\chi_{\parallel}$ i $\delta\chi_{\perp}$ to zmiany podatności elektrycznej odpowiednio w kierunkach równoległym i prostopadłym do impulsu wywołującego dwójłomność, zaś $\Delta\chi = \delta\chi_{\parallel} - \delta\chi_{\perp}$.

Ewolucję czasową uzyskanej dwójłomności można zbadać wykorzystując układ kerrowski, przedstawiony na rysunku 7. W układzie takim femtosekundowy impuls laserowy jest rozdzielany na płytce światłdzielącej na silny impuls pompujący i słaby impuls sondujący. Impuls pompujący indukuje dwójłomność w próbce, natomiast impuls sondujący, spolaryzowany pod kątem 45° względem impulsu pompującego służy do jej badania. Znajdująca się w układzie linia opóźniająca pozwala na kontrolę opóźnienia czasowego pomiędzy obydwoimi impulsami, dzięki czemu możliwa jest obserwacja ewolucji czasowej dwójłomności w próbce. Więcej szczegółów dotyczących eksperymentu Kerrowskiego znajdzie czytelnik w skrypcie do ćwiczenia “Elektro-optyczny i optyczno-optyczny efekt Kerra”.



Rysunek 8: Układy współrzędnych laboratoryjny (osie x , y i z) i związany z molekułą (osie x' , y' i z'), gdzie kąty θ i ϕ opisują orientację molekuły.

Pokażemy teraz jaki jest związek pomiędzy mierzonym sygnałem dwójłomności, a orientacją molekuł liniowych. Polaryzowalność molekuły liniowej możemy opisać przez jej wartości w kierunkach osi cząsteczki α_{\parallel} oraz do niej prostopadłym α_{\perp} . Podatność elektryczna wiąże polaryzację ośrodka z przyłożonym polem:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad (99)$$

Gdy rozważamy propagację fali elektromagnetycznej w ośrodku, wektor polaryzacji ośrodka drgający z częstością fali jest źródłem nowej fali, która interferuje z oryginalną falą. Efekt ten jest źródłem współczynnika załamania. Wektor polaryzacji, jest to średni sumaryczny moment dipolowy próbki, przypadający na jednostkę objętości. W przypadku składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej o częstościach optycznych, oscylacje wektora \vec{P} o częstości pola \vec{E} , pochodzą od oscylacji indukowanych momentów dipolowych, co wynika z ich zależności od pola $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \hat{\alpha} \vec{E}$. W związku z tym polaryzację ośrodka można zapisać jako:

$$\vec{P} = \langle N \rangle \langle \hat{\alpha} \rangle \vec{E}, \quad (100)$$

gdzie $\langle N \rangle$ oznacza średnią ilość cząsteczek na jednostkę objętości, zaś $\langle \hat{\alpha} \rangle$ to średni tensor polaryzowalności cząsteczki w laboratoryjnym układzie współrzędnych. Powyżej zaniedbaliśmy wpływ oddziaływań międzymolekularnych na moment dipolowy cząsteczki, co jest sensownym założeniem w przypadku gazu. W związku z tym otrzymujemy następującą zależność podatności elektrycznej od polaryzowalności:

$$\vec{\chi} = \frac{1}{\epsilon_0} \langle N \rangle \langle \hat{\alpha} \rangle. \quad (101)$$

W przypadku pola pompującego spolaryzowanego w kierunku x oraz impulsu sondującego poruszającego się w kierunku z , wartość badanej dwójłomności możemy zapisać jako:

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} (\chi_{xx} - \chi_{yy}) = \frac{1}{2\epsilon_0 n_0} \langle N \rangle (\langle \alpha_{xx} \rangle - \langle \alpha_{yy} \rangle) \quad (102)$$

Znajdziemy teraz składowe polaryzowalności molekuły α_{xx} oraz α_{yy} w laboratoryjnym układzie współrzędnych. Posłużymy się w tym celu rysunkiem 8. W molekularnym układzie współrzędnych

kierunki x' , y' i z' odpowiadają osiom tensora polaryzowalności. Kierunek x' został wybrany jako kierunek wiązania w cząsteczce, a więc odpowiada mu polaryzowalność α_{\parallel} . Ponieważ polaryzowalność w płaszczyźnie $y'z'$ jest izotropowa i wynosi α_{\perp} , mamy pewną dowolność w wyborze osi y' i z' . Dla wygody kierunek z' , został wybrany tak, aby znajdował się w płaszczyźnie yz .

Składowa α_{xx} opisuje wkład do x -owej składowej indukowanego momentu dipolowego wynikający z oddziaływania z x -ową składową pola. Składowa E_x przyłożonego pola elektrycznego w molekularnym układzie współrzędnych posiada składową w kierunku x' oraz w płaszczyźnie $y'z'$ o wartościach

$$E_{x'} = E_x \cos \theta, \quad (103a)$$

$$E_{y'z'} = E_x \sin \theta, \quad (103b)$$

którym to odpowiadają wartości polaryzowalności α_{\parallel} i α_{\perp} . Pole E_x indukuje więc moment dipolowy o składowych

$$\mu_{x'} = \alpha_{\parallel} E_x \cos \theta, \quad (104a)$$

$$\mu_{y'z'} = \alpha_{\perp} E_x \sin \theta. \quad (104b)$$

Składowa x -owa wyindukowanego przez pole E_x momentu dipolowego wynosi więc

$$\mu_x = \mu_{x'} \cos \theta + \mu_{y'z'} \sin \theta = (\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta) E_x = \alpha_{xx} E_x. \quad (105)$$

Uzyskujemy w ten sposób składową polaryzowalności α_{xx} w postaci:

$$\alpha_{xx} = \alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta = \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \cos^2 \theta, \quad (106)$$

gdzie $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. W przypadku składowej α_{yy} wyprowadzenie jest nieco bardziej złożone. Wpierw rozkładamy pole E_y na składowe w molekularnym układzie współrzędnych:

$$E_{x'} = E_y \cos \phi \sin \theta, \quad (107a)$$

$$E_{y'} = E_y \cos \phi \cos \theta, \quad (107b)$$

$$E_{z'} = E_y \sin \phi. \quad (107c)$$

Następnie odpowiadające im składowe indukowanego momentu dipolowego rzutujemy na kierunek y . W efekcie otrzymujemy składową polaryzowalności α_{yy} w postaci:

$$\alpha_{yy} = \alpha_{\parallel} \cos^2 \phi \sin^2 \theta + \alpha_{\perp} (\cos^2 \phi \cos^2 \theta + \sin^2 \phi) = \alpha_{\perp} + \Delta\alpha (\cos^2 \phi - \cos^2 \phi \cos^2 \theta). \quad (108)$$

Pole impulsu pompującego wpływa jedynie na kąt θ , w związku z tym możemy założyć, że wszystkie wartości kąta ϕ są jednakowo prawdopodobne (wtedy $\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$). W związku z tym otrzymujemy:

$$\langle \alpha_{xx} \rangle = \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \langle \cos^2 \theta \rangle, \quad (109)$$

$$\langle \alpha_{yy} \rangle = \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle \right). \quad (110)$$

Podstawiając równania (109) i (110) do równania (102) otrzymujemy następujące wyrażenie na dwójłomność ośrodka:

$$\Delta n = \frac{1}{\epsilon_0 n_0} \langle N \rangle \Delta\alpha \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right). \quad (111)$$

Aby znaleźć $\langle \cos^2 \theta \rangle$ korzystamy z następującej zależności:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \text{Tr}\{\cos^2 \theta \hat{\rho}\} = \\ &= \sum_{JM} \sum_{J'M'} \langle JM | \cos^2 \theta | J'M' \rangle \rho_{J'M'JM}. \end{aligned} \quad (112)$$

Korzystając z własności całek $\langle JM | \cos^2 \theta | J'M' \rangle$, możemy powyższe równanie zapisać jako:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \sum_{JM} \langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JMJM} + \\ &+ \sum_{JM} \left(\langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \rho_{(J+2)MJM} + \langle (J+2)M | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JM(J+2)M} \right). \end{aligned} \quad (113)$$

W powyższym wzorze pierwsza suma daje wkład do $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ze względu na populacje na poszczególnych poziomach, natomiast druga suma odpowiada za wkład związany z koherencjami pomiędzy poziomami rotacyjnymi. Przy założeniu, że obsadzenia poziomów nie uległy zmianie względem obsadzeń równowagowych, możemy skorzystać z faktu, że $\rho_{JMJM} = \rho_{J_0J_0}$ dla $M = -J, \dots, J$, oraz równania (79). Dzięki temu dla składowej związanej z populacjami otrzymujemy:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{pop}} = \sum_{JM} \langle JM | \cos^2 \theta | JM \rangle \rho_{JMJM} = \sum_J \frac{1}{3} (2J+1) \rho_{J_0J_0} = \frac{1}{3}. \quad (114)$$

Składową związaną z koherencjami możemy zapisać w następującej postaci:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{coh}} &= \sum_{JM} \left(\langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \rho_{JM(J+2)M}^* + \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle^* \rho_{JM(J+2)M} \right) \\ &= \sum_{JM} 2\text{Re} \left[\langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \rho_{JM(J+2)M}^* \right]. \end{aligned} \quad (115)$$

Podstawiając równanie (95) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{coh}} &= \frac{1}{2\hbar} \Delta\alpha \sum_{JM} |\langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle|^2 \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \cdot \\ &\cdot |E_0|^2 \frac{\sqrt{\pi}\tau_p}{2\sqrt{\ln 2}} e^{-\frac{(\omega_{J,J+2}^2 - \Gamma^2)\tau_p^2}{16\ln 2}} e^{-\Gamma t} \sin \left(\omega_{J,J+2} t - \frac{\omega_{J,J+2} \Gamma \tau_p^2}{8\ln 2} \right). \end{aligned} \quad (116)$$

Korzystając z równania (80), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{coh}} &= \frac{1}{30\hbar} \Delta\alpha \sum_J \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)} \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \cdot \\ &\cdot |E_0|^2 \frac{\sqrt{\pi}\tau_p}{2\sqrt{\ln 2}} e^{-\frac{(\omega_{J,J+2}^2 - \Gamma^2)\tau_p^2}{16\ln 2}} e^{-\Gamma t} \sin \left(\omega_{J,J+2} t - \frac{\omega_{J,J+2} \Gamma \tau_p^2}{8\ln 2} \right). \end{aligned} \quad (117)$$

Jeśli teraz podstawimy sumę równań (114) i (117) do równania (111), otrzymamy następujące wyrażenie końcowe na dwójłomność próbki:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{1}{20\hbar\epsilon_0 n_0} \langle N \rangle \Delta\alpha^2 |E_0|^2 \frac{\sqrt{\pi}\tau_p}{2\sqrt{\ln 2}} e^{-\frac{(\omega_{J,J+2}^2 - \Gamma^2)\tau_p^2}{16\ln 2}} \cdot \\ &\cdot e^{-\Gamma t} \sum_J \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)} \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \sin \left(\omega_{J,J+2} t - \frac{\omega_{J,J+2} \Gamma \tau_p^2}{8\ln 2} \right). \end{aligned} \quad (118)$$

Jak widać poszczególne koherencje dają oscylujący wkład do sygnału. Dokładna postać sygnału zostanie omówiona w podrozdziale 1.6.

1.5 Wpływ statystyki jądrowej na obsadzenie poziomów rotacyjnych cząsteczki

W trakcie analizy sygnałów rotacyjnych należy brać również pod uwagę wpływ statystyki jądrowej na prawdopodobieństwo obsadzeń poziomów rotacyjnych. Jeśli w cząsteczce zamienimy 2 identyczne atomy, to całkowita funkcja falowa musi zmienić znak, jeśli są one fermionami (spin ułamkowy). Gdy zamieniane atomy są bozonami (spin całkowity), całkowita funkcja falowa nie zmienia znaku. Całkowitą funkcję falową można przedstawić jako iloczyn funkcji elektronowej, oscylacyjnej, rotacyjnej i spinowej:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_o \Psi_r \Psi_s. \quad (119)$$

Skupimy się tutaj na przypadku homojądrowej cząsteczki dwuatomowej. Jeśli rozważane jądro ma spin I , to jego rzut na wybrany kierunek może przyjmować $2I + 1$ wartości $m = -I, -I + 1, \dots, I$, którym odpowiadają jądrowe funkcje spinowe S_m . Całkowitą funkcję spinową możnaby zapisać jako iloczyn funkcji spinowych poszczególnych jąder $S_m(1)S_{m'}(2)$, gdzie wartość w nawiasie numeruje jądra. W ten sposób uzyskujemy $(2I + 1)^2$ funkcji spinowych. Niestety funkcje takie dla $m \neq m'$ nie są ani symetryczne ani antysymetryczne ze względu na zamianę jąder. Dlatego korzysta się z ich liniowych kombinacji. Ostatecznie otrzymujemy następujące funkcje spinowe:

Postać funkcji spinowej	Symetria wzg. inwersji jąder	Ilość
$S_m(1)S_m(2)$	Symetryczna	$2I + 1$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_m(1)S_{m'}(2) + S_{m'}(1)S_m(2))$	Symetryczna	$\frac{1}{2}(2I + 1)2I$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_m(1)S_{m'}(2) - S_{m'}(1)S_m(2))$	Antysymetryczna	$\frac{1}{2}(2I + 1)2I$
		$(2I + 1)^2$

Zakładając, że wspomniane funkcje występują z jednakowym prawdopodobieństwem, otrzymujemy stosunek ilości cząsteczek z symetryczną całkowitą funkcją spinową do cząsteczek z antysymetryczną całkowitą funkcją spinową $S : AS = (I + 1) : I$.

Rozważmy teraz kilka przykładów.

- Wodór ($I = \frac{1}{2}$) - jądra są fermionami, a więc całkowita funkcja falowa musi zmieniać znak przy ich zamianie. Dla konfiguracji elektronowej cząsteczki H_2 : ${}^1H_2:(1\sigma)^2$, funkcja elektronowa jest symetryczna ze względu na zamianę jąder. Funkcja oscylacyjna jest symetryczna ze względu na zamianę jąder, zaś funkcja rotacyjna jest symetryczna dla J parzystych i antysymetryczna dla J nieparzystych [patrz równanie (70)]. Otrzymujemy więc następujące możliwe przypadki:

Ψ	Ψ_e	Ψ_o	Ψ_r	Ψ_s
AS	S	S	AS($J = 1, 3, 5, \dots$)	S
AS	S	S	S($J = 0, 2, 4, \dots$)	AS

Stosunek $S : AS$ wynosi $3 : 1$, co przekłada się na taki sam stosunek populacji na poziomach rotacyjnych o $J = 1, 3, 5, \dots$ do populacji na poziomach rotacyjnych o $J = 0, 2, 4, \dots$.

- Azot ($I = 1$) - jądra są bozonami, a więc całkowita funkcja falowa nie zmienia znaku przy ich zamianie. Dla konfiguracji elektronowej cząsteczki N_2 : ${}^{14}N_2:(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi_1)^2(1\pi_2)^2(3\sigma)^2$, funkcja elektronowa jest symetryczna ze względu na zamianę jąder. Funkcja oscylacyjna jest symetryczna ze względu na zamianę jąder, zaś funkcja rotacyjna jest symetryczna dla J parzystych i antysymetryczna dla J nieparzystych [patrz równanie (70)]. Otrzymujemy więc następujące możliwe przypadki:

Ψ	Ψ_e	Ψ_o	Ψ_r	Ψ_s
S	S	S	S($J = 0, 2, 4, \dots$)	S
S	S	S	AS($J = 1, 3, 5, \dots$)	AS

Stosunek $S : AS$ wynosi $2 : 1$, co przekłada się na taki sam stosunek populacji na poziomach rotacyjnych o $J = 0, 2, 4, \dots$ do populacji na poziomach rotacyjnych o $J = 1, 3, 5, \dots$.

- Tlen ($I = 0$) - jądra są bozonami, a więc całkowita funkcja falowa nie zmienia znaku przy ich zamianie. Dla konfiguracji elektronowej cząsteczki O_2 :

$$^{16}O_2: (1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi_1)^2(1\pi_2)^2(1\pi_1^*)^1(1\pi_2^*)^1,$$

funkcja elektronowa jest antysymetryczna ze względu na zamianę jąder. Funkcja oscylacyjna jest symetryczna ze względu na zamianę jąder, zaś funkcja rotacyjna jest symetryczna dla J parzystych i antysymetryczna dla J nieparzystych [patrz równanie (70)]. Otrzymujemy więc następujące możliwe przypadki:

Ψ	Ψ_e	Ψ_o	Ψ_r	Ψ_s
S	AS	S	AS($J = 1, 3, 5, \dots$)	S
S	AS	S	S($J = 0, 2, 4, \dots$)	AS

Stosunek $S : AS$ wynosi $1 : 0$, co oznacza, że jedynie poziomy rotacyjne o nieparzystych wartościach liczby kwantowej J są obsadzone.

1.6 Przykładowy sygnał

Na rysunku 9 został przedstawiony przykładowy sygnał koherencji rotacyjnej w powietrzu z rozbięciem na wkłady od azotu i tlenu. Skupmy się na początku na górnym wykresie, przedstawiającym sygnały dla opóźnień < 20 ps. Sygnał każdego z gazów jest opisany równaniem (118). W naszym przypadku człon fazowy $\frac{\omega_{J,J+2}\Gamma\tau_p^2}{8\ln 2}$ jest zanedbywalnie mały, dlatego zostanie on pominięty w dalszej analizie. Jak widać w sygnale pojawiają się okresowo charakterystyczne struktury. Dla rotatora sztywnego okresy kolejnych składowych oscylujących w równaniu (118) można wyrazić jako:

$$\tau_{J,J+2} = \frac{2\pi}{\omega_{J,J+2}} = \frac{1}{cB(4J+6)}. \quad (120)$$

Z powyższego równania otrzymujemy, że

$$(4J+6)\tau_{J,J+2} = \frac{1}{cB}. \quad (121)$$

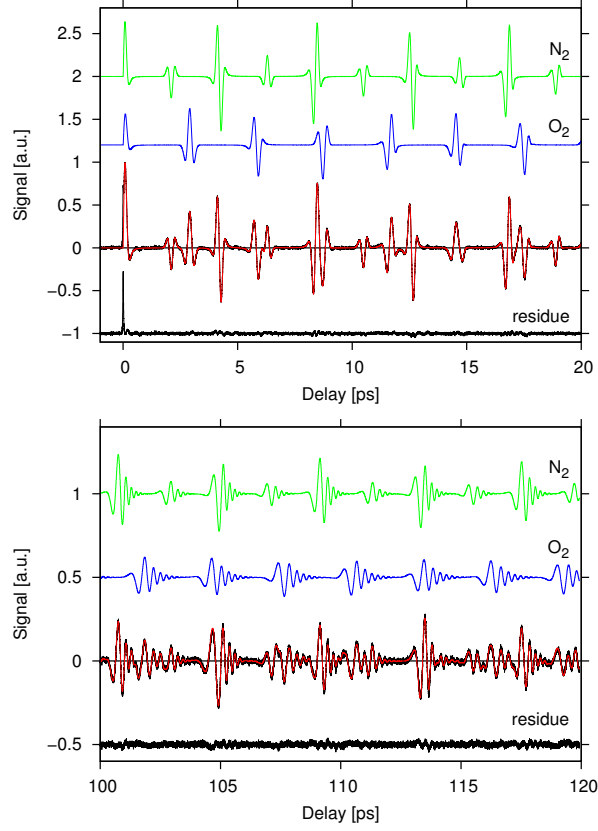
Widzimy więc, że istnieje czas odpowiadający całkowitej liczbie okresów dla wszystkich składowych, a więc jest to czas po jakim powtarza się struktura z początku sygnału. Aby znaleźć najkrótszy taki czas, musimy znaleźć największy wspólny dzielnik liczb wyrażonych jako $4J+6$. Wynosi on 2, przez co otrzymujemy:

$$(2J+3)\tau_{J,J+2} = \frac{1}{2cB} = \tau_r, \quad (122)$$

gdzie τ_r jest okresem z jakim powtarzają się charakterystyczne struktury w sygnale.

Zastanówmy się teraz nad kształtem obserwowanego sygnału. Na rysunku 10 został przedstawiony początkowy fragment sygnału tlenu, obejmujący okres powtarzania się struktur w sygnale. Poniżej sygnału zostały przedstawione jego składowe odpowiadające koherencjom pomiędzy różnymi parami poziomów rotacyjnych. Charakterystyczne struktury występują w sygnale gdy poszczególne składowe sygnały znajdują się w zgodnej fazie. Są one obserwowane dla:

$$t = \frac{k}{4}\tau_r = k \left(\frac{J}{2} + \frac{3}{4} \right) \tau_{J,J+2}. \quad (123)$$



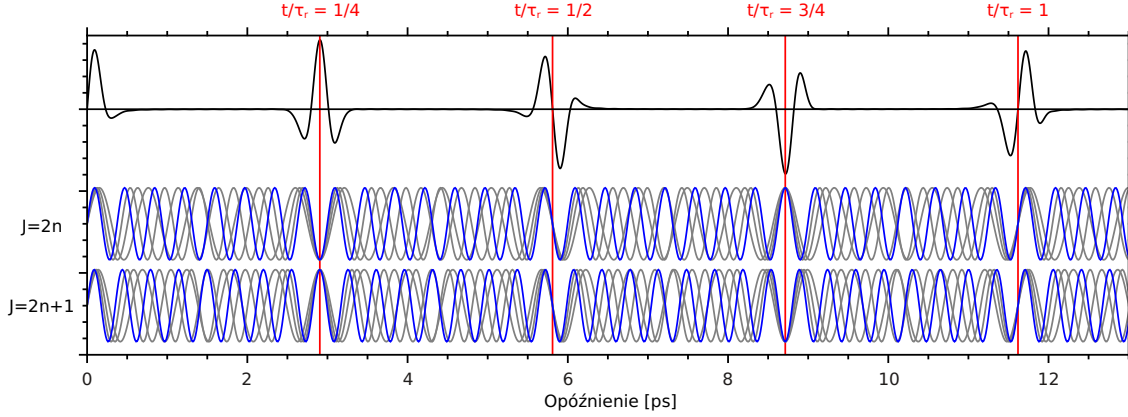
Rysunek 9: Doświadczalny sygnał koherencji rotacyjnej w powietrzu, wraz z dopasowanym modelem teoretycznym. Model został rozbity na wkłady od tlenu i azotu.

W poniższej tabeli przedstawiono jakie fazy uzyskują poszczególne składowe sygnału dla $t = \frac{k}{4}\tau_r$.

$\frac{t \bmod \tau_r}{\tau_r} \dagger$	faza $(\omega_{J,J+2} t \bmod 2\pi) \dagger$	
	$J = 2n$	$J = 2n + 1$
0	0	0
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{2}\pi$	$\frac{1}{2}\pi$
$\frac{1}{2}$	π	π
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}\pi$	$\frac{3}{2}\pi$

$\dagger a \bmod b = a - \lfloor \frac{a}{b} \rfloor$

Jak widać dla $t = k\tau_r + \frac{1}{4}\tau_r$ składowe znajdują się w ekstremum a ponadto dla J parzystych i nieparzystych znajdują się w przeciwfazie, a więc się kasują, jeśli udział składowych z J o różnej parzystości jest taki sam. Podobnie sytuacja ma się dla $t = k\tau_r + \frac{3}{4}\tau_r$, przy czym składowe parzyste i nieparzyste mają zamienione fazy w stosunku do poprzedniego przypadku. Dla $t = k\tau_r$ faza wszystkich składowych wynoszą zero i sygnał przechodzi z ujemnego na dodatni, zaś dla $t = k\tau_r + \frac{1}{2}\tau_r$ fazy wszystkich składowych wynoszą π i sygnał przechodzi z dodatniego na ujemny. W przypadku tlenu, ze względu na statystykę spinową, występują tylko J nieparzyste, dlatego też w sygnale są widoczne struktury odpowiadające wszystkim rozważanym tutaj opóźnieniom. W sygnale azotu również widoczne są wszystkie omawiane składowe, przy czym ich amplituda dla



Rysunek 10: Początkowy fragment sygnału tlenu z rysunku 9 oraz jego składowe dla $J=8\dots 13$, przedstawione osobno dla J parzystych i nieparzystych.

$t = k\tau_r + \frac{1}{4}\tau_r$ i $t = k\tau_r + \frac{3}{4}\tau_r$ jest mniejsza. Wynika to ze statystyki spinowej, gdzie składowe parzyste i nieparzyste występują w stosunku 2:1, a więc dochodzi do ich częściowego kasowania się dla wspomnianych opóźnień.

Niestety przedstawiony powyżej opis nie tłumaczy obserwowanych zmian kształtu sygnału, widocznych dla większych opóźnień [dolny wykres na rysunku 9]. Aby opisać ten efekt, należy wziąć pod uwagę fakt, że nasz rotator nie jest sztywny i długość wiązania, a więc i moment bezwładności naszej cząsteczki dwuatomowej zależą od prędkości rotacji. Fakt ten uwzględnia się przez wprowadzenie poprawki na odkształcenie odśrodkowe. W takim przypadku energia rotatora wyraża się wzorem:

$$E_J = hc[B(J+1)J - DJ^2(J+1)^2], \quad (124)$$

gdzie $D = \frac{4B^3}{\nu^2}$ jest stałą odkształcenia odśrodkowego, zaś ν to częstość oscylacji rozważanej cząsteczki dwuatomowej. Jeśli podstawimy to poprawione wyrażenie do wzoru na $\omega_{J,J+2}$ [równanie (93)], otrzymamy częstości nieznacznie różne od otrzymanych dla rotatora sztywnego. W związku z tym, o ile początkowa część sygnału będzie wyglądała jak dla rotatora sztywnego, o tyle dla kolejnych odstępów czasu $n\tau_r$, zgodność faz składowych oscylacji jest coraz gorsza i sygnał ulega coraz większym zniekształceniom. Najwyraźniej widać wpływ odkształcenia odśrodkowego na sygnał w jego końcowej części. Na rysunku 11 przedstawione jest widmo odpowiadające sygnałowi koherencji rotacyjnej. Widać w nim charakterystyczną strukturę widma rotacyjnego zmodyfikowaną w związku ze statystyką jądrową. Warto zwrócić uwagę, że odległości pomiędzy pikami w uzyskanym widmie są takie same jak w rotacyjnym widmie Ramana.

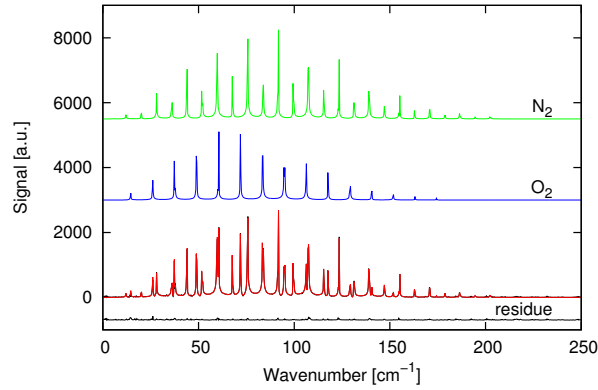
1.7 Przejście do przypadku klasycznego

Moment pędu L liniowego rotatora sztywnego możemy zapisać jako:

$$L = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (125)$$

Skorzystajmy teraz z klasycznego równania na energię kinetyczną rotatora:

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{I\omega_r^2}{2}, \quad (126)$$



Rysunek 11: Widma odpowiadające sygnałowi i modelowi z rysunku 9.

gdzie ω_r jest częstością kołową rotatora. Ponieważ nasz rotator jest liniowy i symetryczny, wynikający z jego obrotu sygnał będzie miał okres równy połowie okresu rotacji (rotator po obrocie o 180° będzie “wyglądał” tak samo). Uwzględniając to, zależność z równania (68) oraz kwantowanie momentu pędu, otrzymujemy następującą postać równania na częstotliwość oscylacji sygnału pochodzącego od rotacji:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} 2\omega_r = \frac{L}{\pi I} = 4cB\sqrt{J(J+1)} \quad (127)$$

W przypadku kwantowym możemy częstości składowych sygnału zapisać, jako [patrz równanie (120)]:

$$\nu_q = \nu_{J-1, J+1} = \frac{1}{2\pi} \omega_{J-1, J+1} = 4cB \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad (128)$$

W poniższej tabeli zebrano wartości dla kilku przykładowych liczb kwantowych J .

J	ν_s [cB]	ν_q [cB]
1	$4\sqrt{2} \approx 5.66$	6
2	$4\sqrt{6} \approx 9.80$	10
3	$8\sqrt{3} \approx 13.86$	14
4	$8\sqrt{5} \approx 17.88$	18
5	$4\sqrt{30} \approx 21.91$	22
30	$4\sqrt{930} \approx 121.98$	122
100	$10\sqrt{101} \approx 401,995$	402

Jak widać, ze wzrostem wartości liczby J , wynik kwantowy zbiega do klasycznego, widać to również na podstawie równań (127) i (128), które to dla odpowiednio dużych J można przybliżyć przez $4cBJ$.

2 Wykonanie ćwiczenia

W ramach ćwiczenia należy napełnić kuetę optyczną czystym azotem, a następnie zmierzyć sygnał koherencji rotacyjnej azotu na układzie kerrowskim.

3 Opracowanie wyników

1. Opisać układ pomiarowy.
2. Opisać skąd pochodzi obserwowana struktura rotacyjna w sygnale azotu.
3. Na podstawie sygnału w domenie czasu wyznaczyć stałą rotacyjną azotu.
4. Wykonać transformatę Fouriera sygnału dla opóźnień > 1000 ps.
5. Na podstawie położenia pików w widmie znaleźć stałą rotacyjną i poprawkę na odkształcenie odśrodkowe.
6. Porównać uzyskane stałe z danymi literaturowymi.

Uzupełnienia

A Całkowanie równania (91)

Równanie (91) można zapisać w następującej postaci:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = A(t)f(t) + r(t), \quad (129)$$

gdzie:

$$f(t) = \rho_{JM(J+2)M}, \quad (130)$$

$$A(t) = \frac{i}{\hbar} (E_{J+2} - E_J) - \Gamma = i\omega_{J,J+2} - \Gamma, \quad (131)$$

$$r(t) = -\frac{i}{2\hbar} \Delta\alpha |E(t)|^2 \langle JM | \cos^2 \theta | (J+2)M \rangle \left(\rho_{JMJM} - \rho_{(J+2)M(J+2)M} \right) \quad (132)$$

Równaniu niejednorodnemu (Równanie 129) odpowiada równanie jednorodne:

$$\frac{\partial f_j(t)}{\partial t} = A(t)f_j(t), \quad (133)$$

którego rozwiązanie ma następującą postać:

$$f_j(t) = f_{j,0} e^{\int A(t)dt}. \quad (134)$$

Rozważmy teraz funkcję:

$$g(t) = e^{-\int A(t)dt}, \quad (135)$$

która jest rozwiązaniem równania jednorodnego następującej postaci:

$$\frac{\partial g(t)}{\partial t} = -A(t)g(t). \quad (136)$$

Korzystając z równań (129) i (136) możemy napisać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (g(t)f(t))}{\partial t} &= g(t) \frac{\partial f(t)}{\partial t} + f(t) \frac{\partial g(t)}{\partial t} \\ &= g(t)A(t)f(t) + g(t)r(t) - f(t)A(t)g(t) \\ &= g(t)r(t). \end{aligned} \quad (137)$$

Całkując powyższe równanie w przedziale od t_0 do t otrzymujemy:

$$f(t)g(t) = f(t_0)g(t_0) + \int_{t_0}^t g(t')r(t')dt'. \quad (138)$$

Ponieważ nasze $f(t)$ jest pozadiagonalnym elementem macierzy gęstości, który dla czasów przed oddziaływaniem z impulsem wynosi dokładnie 0, możemy dla takich czasów t_0 napisać:

$$f(t)g(t) = \int_{t_0}^t g(t')r(t')dt'. \quad (139)$$

W naszym przypadku $A(t) = A$ nie zależy od czasu, a więc:

$$g(t) = e^{-At+C}, \quad (140)$$

$$f(t) = e^{At-C} \int_{t_0}^t e^{-At'+C} r(t')dt' = \int_{t_0}^t e^{-A(t-t')} r(t')dt'. \quad (141)$$

Ponieważ t_0 jest dowolnym czasem przed oddziaływaniem, możemy w szczególności przyjąć $t_0 = -\infty$:

$$f(t) = \int_{-\infty}^t e^{-A(t-t')} r(t')dt'. \quad (142)$$

Podstawiając do równania (142) równania (130), (131) i (132), otrzymujemy równanie (92).

B Całkowanie w równaniu (92)

Występującą w równaniu (92) całkę możemy zapisać, jako:

$$I = \int_{-\infty}^t |E_0|^2 e^{-2At'^2} e^{B(t-t')} dt', \quad (143)$$

gdzie

$$A = 2 \ln 2 \left(\frac{1}{\tau_p} \right)^2, \quad (144)$$

$$B = i\omega_{j,j+2} - \Gamma. \quad (145)$$

W ogólności funkcja Gaussa opisująca nasz impuls rozciąga się od $-\infty$ do ∞ , jednak ponad 98 % powierzchni pod jej wykresem mieści się w zakresie dwóch szerokości połówkowych. W związku z tym można założyć, że w pewnej odległości od maksimum impulsu jego intensywność jest zanedbywalna. Ponieważ interesuje nas macierz gęstości po oddziaływaniu z impulsem, rozważaną całkę możemy przybliżyć przez analogiczną całkę z górną granicą ∞ . Wykonujemy teraz następujące przekształcenia:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} |E_0|^2 e^{-2At'^2} e^{B(t-t')} dt' \\ &= |E_0|^2 e^{Bt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2A(t'+\frac{B}{2A})t'} dt' \end{aligned} \quad (146)$$

Podstawiamy $t' = t'' - \frac{B}{4A}$:

$$\begin{aligned}
 I &= |E_0|^2 e^{Bt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2A(t'' + \frac{B}{4A})(t'' - \frac{B}{4A})} dt'' \\
 &= |E_0|^2 e^{Bt + \frac{B^2}{8A}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2At''^2} dt'' \\
 &= |E_0|^2 e^{Bt + \frac{B^2}{8A}} \sqrt{\frac{\pi}{2A}}
 \end{aligned} \tag{147}$$

Podstawiając do równania (147) równania (144) i (145), a następnie rozwiązana całkę do równania (92), otrzymujemy równanie (95).