RYDBERGOVI ATOMI

URBAN ČOKO

Fakulteta za matematiko in fiziko Univerza v Ljubljani

Rydbergovi atomi so atomi z enim ali več elektroni, ki zasedajo stanja z visokimi vrednostmi glavnega kvantnega števila n. V prvem delu članka so analizirane lastnosti Rydbergovih atomov na primeru atoma vodika in opisane razlike, ki nastanejo, če se namesto atoma vodika obravnava atom alkalijske kovine. Izpeljana teorija se v drugem delu uporabi za razlago delovanja senzorjev električnega polja, pri katerih se uporablja Rydbergove atome.

RYDBERG ATOMS

Rydberg atoms are atoms with one or more electrons, excited to high principal quantum number n. First part of the article deals with the properties of a Rydberg hydrogen atom and expands the description to alkali metal atoms. Second part of the article uses the theory derived in the first part to explain the principles of electric field sensing with Rydberg atoms.

1. Uvod

Raziskovanje osnov Rydbergove fizike se je začelo že leta 1885, ko je Johann Balmer zapisal empirično formulo za valovne dolžine spektralnih črt atomov vodika. Formulo je nato dopolnil Johannes Rydberg v t. i. Rydbergovo formulo, ki je namigovala, da diskretne energije vodikovega atoma konvergirajo k določeni vrednosti, pri čemer je možnih energijskih stanj do mejne energije v principu neskončno. Leta 1913 je Niels Bohr razložil obstoj diskretnih energijskih stanj s semiklasičnim Bohrovim modelom atoma, v katerem je predpostavil diskretizirano vrtilno količino. Dokončno je leta 1926 pojav teoretično razdelal Wolfgang Pauli v času razvoja Kopenhagenske kvantne mehanike.

Čeprav so Rydbergove atome, torej atome, kjer so zasedena stanja z visokim glavnim kvantnim številom n, napovedali že pred več kot sto leti, so raziskave doživele razcvet šele pred nekaj desetletji. Razlog za to je razvoj dovolj močnih laserjev z ozkim spektralnim izsevom, ki so omogočili vzbujanje atomov v točno določena Rydbergova stanja. Prej so vzbujali atome s trki z elektroni ali ioni, ki so sicer lahko vzbudili atome v Rydbergova stanja, a so bila ta stanja med atomi v vzorcu različna, kar je otežilo raziskave [1].

V članku se osredotočimo na analizo osnovnih lastnosti Rydbergovih atomov in njihove uporabe pri konstrukciji senzorjev zunanjega električnega polja. Vsebina je razdeljena na dva dela. V prvem delu ponovimo kvantnomehanske lastnosti atoma vodika, ki služi kot osnova pri analizi Rydbergovih stanj. Razpravo nato razširimo na alkalijske kovine, ki se navadno uporabljajo pri eksperimentih. Omejimo se na izpeljavo tistih lastnosti Rydbergovih stanj, ki so potrebne za konstrukcijo senzorjev zunanjega električnega polja. Ugotovimo, da so Rydbergova stanja zelo občutljiva na zunanje električno polje, hkrati pa imajo dolg življenjski čas, kar omogoča konstrukcijo občutljivih senzorjev statičnega električnega polja. Zatem natančneje obravnavamo vpliv fotonov iz laserskega žarka na prehode med Rydbergovimi stanji, kar je ključno za razumevanje uporabe Rydbergovih atomov kot senzorjev izmeničnega električnega polja. V drugem delu opišemo eno izmed eksperimentalnih metod za vzbujanje atomov v Rydbergova stanja in na koncu konceptualno orišemo postopek, s katerim lahko Rydbergove atome uporabimo kot merilce statičnega in izmeničnega električnega polja.

2. Rydbergovi atomi

2.1 Teoretične osnove

Obravnave osnovnih lastnosti Rydbergovih atomov se lotimo kar z obravnavo atoma vodika. Formalizem za atom vodika je uporaben kot približek za atomske sisteme z nabito sredico in enim elektronom v stanju z visokim številom n. Primer takega sistema so ioni z enim samim elektronom (vodiku podobni atomi), npr. He⁺, Li²⁺, Be³⁺... Približek z atomom vodika je dober tudi za opis zunanjega elektrona v večelektronskih atomih (predvsem v atomih alkalijskih kovin) in celo v nekaterih molekulah [2].

Lotimo se sedaj izpeljave osnovnih lastnosti Rydbergovih stanj v atomu vodika. Z višanjem n povprečen radij $\langle r \rangle$ valovne funkcije zunanjega elektrona raste kot n^2 , kar lahko izpeljemo že iz Bohrovega modela. Če si zamislimo klasičen točkast elektron, ki kroži okoli točkastega jedra, po Newtonovem zakonu velja

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Če upoštevamo pogoj za kvantizacijo vrtilne količine $mvr = n\hbar$, kjer je n = 1, 2, ..., dobimo

$$r = n^2 \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2} = n^2 r_B,\tag{1}$$

kjer je *m* masa elektrona, *e* osnovni naboj in $r_B = 5.292 \times 10^{-11}$ m Bohrov radij. Vidimo, da torej radij Bohrovih orbit raste s kvadratom glavnega kvantnega števila. Če se lotimo izpeljave povprečnega radija elektrona $\langle r \rangle$ povsem kvantnomehansko, dobimo še popravek radija, odvisen od orbitalnega kvantnega števila ℓ kot

$$\langle r \rangle = n^2 r_B \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right].$$

Popravek radija zaradi vrtilne količine ni velik, v kar se lahko prepričamo tako, da v formulo vstavimo minimalno in maksimalno vrednost ℓ . Povprečni radij je v teh primerih

$$\langle r \rangle (\ell = 0) = \frac{3}{2}n^2 r_B,$$

$$\langle r \rangle (\ell = n - 1) \approx n^2 r_B,$$

kar pomeni, da je Bohrov izračun dober približek za vsa orbitalna kvantna števila. Poglejmo, kaj naraščanje povprečnega radija valovne funkcije s kvadratom n pomeni za velikost realnih atomov. Astronomi so v medzvezdnih plinih zaznali Rydbergove atome z glavnim kvantnim številom $n \approx 500$ [3]. Če po enačbi (1) izračunamo povprečen radij atoma, dobimo $\langle r \rangle \approx 13 \,\mu$ m. Za lažjo predstavo povejmo, da je premer človeške rdeče krvničke 8 μ m in povprečna debelina človeškega lasu 75 μ m. Če bi bili torej taki atomi še za manj kot red velikosti večji, bi bile njihove dimenzije na skali, ki jo lahko vidimo s prostim očesom.

2.1.1 Lastne funkcije in energije atoma vodika

Lastne funkcije in lastne energije atoma vodika dobimo z reševanjem Schrödingerjeve enačbe za delec (elektron) v sferno simetričnem Coulombskem potencialu (jedro), kot je to natančneje predelano v [4]. Jedro lahko obravnavamo kot statično, saj ima okoli 2000-krat večjo maso od elektrona. Valovna funkcija elektrona v atomu vodika je oblike

$$\Psi_{n\ell m}(r,\vartheta,\varphi) = \psi_{n\ell}(r)Y_{\ell}^{m}(\vartheta,\varphi),$$

kjer so Y_ℓ^m sferični harmoniki, $\psi_{n\ell}(r)$ pa radialni del valovne funkcije

$$\psi_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{nr_B}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{nr_B}\right) e^{-\frac{r}{nr_B}}}.$$

Oznaka $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$ označuje pridružene Laguerrove polinome. Za predstavo poglejmo, kako izgleda radialni del verjetnostne gostote stanja $|60S\rangle$, torej n = 60 in $\ell = 0$ (slika 1). Opazimo, da se elektron z majhno verjetnostjo nahaja v bližini sredice pri r = 0, kar pomeni, da v primeru netočkaste sredice elektron z njo interagira, kot bomo natančneje obravnavali v poglavju 2.1.2



Slika 1. Radialni del verjetnostne gostote za stanje $|60S\rangle$ atoma vodika. Radij je merjen v enotah r_B .

Poglejmo še, kako se obnašajo valovne funkcije pri velikih ℓ in m, torej $\ell = |m| = n - 1$. Valovna funkcija $\Psi_{n\ell m}$ se v tem primeru poenostavi na

$$\Psi(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \frac{1}{nn!} \left(-\frac{r}{nr_B}\sin\vartheta \ e^{i\varphi}\right)^{n-1} e^{-\frac{r}{nr_B}}.$$
(2)

Primerjajmo verjetnostne gostote valovne funkcije za n = 3, n = 10 in n = 60 (slika 2). Opazimo, da se verjetnostna gostota z višanjem n vedno tesneje prilega krožnici z radijem $\langle r \rangle$. To nakazuje, da so stanja z visokimi n, ℓ in m podobna klasičnim krožnim orbitam, kot jih je napovedal Bohr. Hkrati opazimo še, da se povprečni radij $\langle r \rangle = n^2 r_B$, ki je pri n = 60 enak $\langle r \rangle = 3600 r_B$, zelo dobro ujema s povprečnim radijem na sliki. V nadaljevanju se bomo osredotočili na Rydbergova stanja z majhnimi ℓ , saj so le ta uporabna pri senzorjih električnega polja.

Spekter lastnih energij atoma vodika raste z n^{-2} , in sicer

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{\mathrm{Ry}}{n^2},\tag{3}$$

kjer smo uvedli Rydbergovo enoto energije Ry = 13.6 eV. Energijske razlike med sosednjima nivojema $\Delta E = E_n - E_{n-1}$ za velike *n* padajo s potenco n^3 , kar lahko izpeljemo kot

$$\Delta E = -\frac{\mathrm{Ry}}{n^2} + \frac{\mathrm{Ry}}{(n-1)^2}$$
$$= \mathrm{Ry}\frac{2n-1}{n^4 - 2n^3 + n^2}$$
$$\approx \mathrm{Ry}\frac{2}{n^3}.$$
(4)



Slika 2. Verjetnostne gostote valovnih funkcij atoma vodika v ravnini (r, φ) pri $\vartheta = 90^{\circ}$ za n = 3, 10, 60 in $\ell = |m| = n - 1$ (glej enačbo (2)). Enota na oseh je Bohrov radij r_B . Barvna skala je sorazmerna z r_B^{-3} . Opazimo, da se z višanjem n verjetnostna gostota bliža obliki klasične krožne orbite z radijem $\langle r \rangle$.

Po enačbi (3) lahko izračunamo energijsko razliko med poljubnima nivojema $n_2 > n_1$ in dobimo

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),\tag{5}$$

ki je v spektroskopiji znana kot Rydbergova formula. Pri tem smo uvedli oznaki $R_H = \frac{R_y}{hc}$ in λ , kjer slednja ustreza valovni dolžini valovanja v vakuumu z energijo $\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$. Pri visokih nje energijska razlika med sosednjima stanjema majhna, zato se pri prehodih sevajo večinoma fotoni v mikrovalovnem in radijskem delu spektra. Preverimo to dejstvo na primeru prehoda $n_2 = 101 \rightarrow$ $n_1 = 100$. Če vrednosti vstavimo v Rydbergovo formulo (5), dobimo $\lambda \approx 5$ cm, kar je že v radijskem delu spektra.

Za ilustracijo poglejmo še shemo energij vezanih stanj atoma vodika (slika 3). Opazimo, da so za velike n energijski nivoji gosto skupaj in se približujejo nič, kot je razvidno tudi iz enačb (3) in (4). Rydbergova stanja so torej zbrana znotraj ozkega pasu energij tik pod energijo nič, ki ustreza energiji prostega elektrona.



Slika 3. Energijski nivoji atoma vodika. Na desni so označene energije vezanih stanj, na levi pa glavno kvantno število n. Stanja z istim n, a različnimi ℓ, m_{ℓ}, s, m_s so degenerirana. Z modro so osenčena Rydbergova stanja, s katerimi se ukvarjamo v tem članku.

2.1.2 Alkalijske kovine

Do sedaj smo se ukvarjali le z atomom vodika, ki pa za konstrukcijo merilcev električnega polja ni primeren. Pri merjenju električnega polja namreč izkoriščamo pojave, ki nastanejo ob interakciji elektrona z nabito sredico, ki je pri atomu vodika zanemarljiva. S temi pojavi se natančneje ukvarjamo na koncu tega poglavja in v poglavju 2.1.3. Za atome z nabito sredico navadno izberemo atome z enim zunanjim elektronom. Izmed teh so najbolj primerni atomi alkalijskih kovin (litij, natrij, kalij, rubidij, cezij), predvsem zato, ker imajo v primerjavi z ostalimi elementi periodnega sistema nizko ionizacijsko energijo, kar pomeni, da lahko atom vzbudimo v visoka stanja z relativno majhno dodano energijo. Poleg tega lahko take atome enostavno pretvorimo v plinasto obliko (s segrevanjem kovine v vakuumski celici). Alkalijske kovine imajo en valenčni elektron, ki se giblje okoli nabite sredice (jedro in notranji elektroni). Pri atomu vodika smo predpostavili, da je sredica točkasta, v primeru alkalijskih kovin pa ima sredica končne dimenzije. Aproksimacija z atomom vodika je torej dobra za stanja, kjer se valenčni elektron nahaja daleč od nabite sredice, kar ustreza stanjem z velikimi ℓ in m (krožne orbite). Pri majhnih ℓ orbite niso več krožne in elektron interagira s sredico. Energijskih nivojev ne opišemo več z enačbo (3), ampak uvedemo popravek

l	δ_ℓ
0	3.13
1	2.64
2	1.35
3	0.016
> 3	≈ 0

Tabela 1. Izmerjene vrednosti kvantnega defekta pri vzbujanju valenčnega elektrona v atomu rubidija. Z višanjem ℓ kvantni defekti hitro padajo proti nič. Tabela je povzeta po [6].

$$E_{n\ell} = -\frac{\mathrm{Ry}}{(n-\delta_\ell)^2}$$

kjer je δ_{ℓ} empirično določen ali izračunan parameter, ki se imenuje kvantni defekt [5]. Kvantni defekt je največji za stanja z majhnimi ℓ , za stanja z večjimi ℓ pa hitro postane zanemarljiv (glej tabelo 1). Natančnejši popravki energije vključujejo še sklopitev LS, kar je natančneje predelano v [5]. Kvantni defekt v tem primeru ni več odvisen samo od ℓ , ampak od treh kvantnih števil n, ℓ, j . To pomeni, da je degeneracija energij za majhne ℓ odpravljena tudi po kvantnem številu celotne vrtilne količine elektrona j in jo torej označimo s tremi indeksi kot $E_{n\ell j}$.

2.1.3 Starkov pojav

Predstavljamo si Rydbergov atom v statičnem šibkem električnem polju v smeri z. V začetnem Hamiltonianu se pojavi dodaten potencial zaradi sklopitve sistema z električnim poljem. Velja

$$H = H_0 - ez\mathcal{E},$$

kjer smo z \mathcal{E} označili jakost električnega polja (E je rezerviran za energijo).

a) Majhni ℓ Pri atomu vodika bi bile lastne energije Hamiltoniana H_0 degenerirane po ℓ, j, m_j in bi morali problem obravnavati s teorijo motenj za degenerirana lastna stanja H_0 . V primeru prostih atomov alkalijskih kovin pa so pri majhnih ℓ lastna stanja degenerirana samo še po m_j zaradi znatnega prispevka kvantnega defekta $\delta_{n\ell j}$. Sistem, ki je degeneriran po m_j , še vseeno lahko obravnavamo s teorijo motenj za nedegenerirana lastna stanja. To lahko razložimo z dejstvom, da popravek $H' = -ez\mathcal{E}$ začetnega Hamiltoniana komutira s projekcijo vrtilne količine L_z , kar zapišemo kot

$$[H', L_z] = -e\mathcal{E}[z, L_z]$$

= $-e\mathcal{E}[z, xp_y - yp_x]$
= $-e\mathcal{E}\left[z, -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x}\right]$
= 0.

Ker projekcija spina prav tako komutira s H', $[H', S_z] = 0$, komutira s H' tudi projekcija skupne vrtilne količine

$$[H', J_z] = 0.$$

Ker je komutator $[H', J_z]$ enak nič, to velja tudi za matrični element komutatorja s stanji v bazi $n\ell jm_j$, torej

$$\langle n\ell jm_j | H'J_z - J_z H' | n'\ell' j'm'_j \rangle = 0$$

Po krajšem računu dobimo pogoj

$$\hbar (m'_j - m_j) \langle n\ell j m_j | H' | n'\ell' j' m'_j \rangle = 0.$$

Iz tega sklepamo, da so matrični elementi popravka Hamiltoniana H' lahko neničelni le, če se m_j ohranja. Razcep energije lahko torej za vsak m_j obravnavamo posebej s teorijo motenj za nedegenerirana lastna stanja. V prvem redu so popravki energije

$$\Delta E^{(1)} = -\mathcal{E} \langle n\ell j m_j | ez | n\ell j m_j \rangle$$

Stanje $|n\ell jm_j\rangle$ ima sodo ali liho parnost. To lahko vidimo, če se spomnimo, da so stanja $|n\ell jm_j\rangle$ linearna kombinacija stanj $|n\ell m_\ell sm_s\rangle$, za ta stanja pa poznamo valovne funkcije. Radialni del ima sodo parnost, saj je odvisen le od radija, ki se pri inverziji prostora ne spremeni, sferični harmoniki (kotni del) pa imajo parnost $(-1)^\ell$. Stanje $|n\ell jm_j\rangle$ je linearna kombinacija funkcij s parnostjo $(-1)^\ell$ in je torej spet funkcija z isto parnostjo. Poglejmo pričakovano vrednost $\langle n\ell jm_j | ez |n\ell jm_j\rangle$, ki določa popravek energije. Opazimo, da je ez lih na inverzijo prostora, produkt dveh funkcij $\psi_{n\ell jm_j}$ z isto parnostjo pa je sod. Integrand je torej liha funkcija, kar pomeni, da je integral po celotnem prostoru enak nič. Pokazali smo, da so pri majhnih ℓ popravki energije v prvem redu ničelni. V drugem redu dobimo prispevek

$$\Delta E^{(2)} = \mathcal{E}^2 \sum_{|n\ell jm_j\rangle \neq |n'\ell'j'm_j\rangle} \frac{|\langle n\ell jm_j |ez|n'\ell'j'm_j\rangle|^2}{E_{n\ell j} - E_{n'\ell'j'}} = \alpha \mathcal{E}^2.$$
(6)

 $Z \alpha$ smo označili polarizabilnost Rydbergovega stanja (in ne konstante fine strukture). Kvadratna odvisnost energije stanja z majhnim ℓ glede na zunanje električno polje je za atom 87 Rb prikazana na sliki 5. Za izračun dipolnih matričnih elementov potrebujemo valovne funkcije za stanja $|n\ell jm_i\rangle$, ki jih lahko izračunamo le numerično. Račun izvedemo tako, da uvedemo efektivni potencial V(r), ki je popravek Coulombskega potenciala za atom vodika [7]. Parametre efektivnega potenciala določimo tako, da spekter energij ustreza spektru alkalijskih kovin (spekter atoma vodika, popravljen s kvantnim defektom). Lastne funkcije dobimo z reševanjem stacionarne Schrödingerjeve enačbe za delec v sferno simetričnem potencialu, kjer v potencialu poleg Coulombskega upoštevamo še efektivni V(r). Izračuni pokažejo, da dipolni matrični elementi za prehode med osnovnim stanjem in Rydbergovimi stanji padajo z $n^{-3/2}$, za prehode med bližnjimi Rydbergovimi stanji pa rastejo z n^2 (glej [8]). Če upoštevamo, da energijska razlika med bližnjimi Rydbergovimi stanji pada z n^{-3} , enačba (4), dobimo, da polarizabilnost raste z n^7 . Močno naraščanje polarizabilnosti z nlahko razumemo kvalitativno. Razložili smo že, da je elektronski oblak v stanjih z visokim n velik in oddaljen od jedra. To pomeni, da je šibkeje vezan na jedro in je zato odziv takega oblaka na zunanje polje izrazitejši kot odziv oblaka, ki je močno vezan v bližini sredice. Elektronski oblak se torej že pri vklopu šibkega polja znatno premakne in inducira velik električni dipolni moment. Iz tega sklepamo, da je polarizabilnost takega sistema zelo velika.

Poglejmo sedaj vpliv električnega polja na valovne funkcije še v kvantni sliki. V okviru teorije motenj prvega reda zapišemo valovno funkcijo elektrona v zunanjem polju kot valovno funkcijo določenega stanja $|n\ell jm_j\rangle$ za atom brez zunanjega polja, kateri prištejemo ustrezno utežene lastne funkcije vseh ostalih stanj $|n'\ell' j'm_j\rangle$. Utežitvene koeficiente ostalih primešanih stanj izračunamo po formuli

$$c_{n'\ell'j'} = -\mathcal{E}\sum_{|n\ell jm_j\rangle \neq |n'\ell'j'm_j\rangle} \frac{\langle n\ell jm_j |ez|n'\ell'j'm_j\rangle}{E_{n\ell j} - E_{n'\ell'j'}}$$

Opazimo, da za šibka polja koeficienti primešanih stanj rastejo linearno z naraščajočim električnim poljem. Koeficiente $c_{n\ell j}$ lahko spet izračunamo le numerično, pri čemer opazimo, da so matrični

elementi isti kot v enačbi (6). Ko numerično računamo razcep energije, lahko torej brez večjega truda izračunamo še koeficiente primešanih stanj. Poglejmo, kako se spremenijo valovne funkcije pri spreminjanju zunanjega električnega polja za atom Cs v stanju $n = 28, \ell = 0, j = 1/2, m_j = 1/2,$ oziroma krajše $28S_{1/2}$.



Slika 4. Verjetnostna gostota atoma Cs v stanju $28S_{1/2}$ (zapisano v spektroskopskih oznakah $n\ell_j$) pri različnih jakostih zunanjega električnega polja \mathcal{E} , ki kaže navzgor (v smeri osi z). Opazimo, da se verjetnostna gostota z višanjem jakosti električnega polja zgosti na eni strani, kar v klasičnem smislu predstavlja induciran električni dipolni moment. Valovne funkcije so izračunane z metodo diagonalizacije Hamiltoniana (več v [9]), ki je točna tudi pri močnejšem električnem polju, ko teorija motenj odpove. Slika je prirejena po [10] (DOI: https://doi.org/10.1088/978-0-7503-1635-4ch1) z dovoljenjem založbe IOP Publishing.

Na sliki 4 je prikazana verjetnostna gostota atoma Cs v stanju $28S_{1/2}$. Z višanjem električnega polja se verjetnostna gostota (elektronski oblak) premakne v nasprotni smeri zunanjega električnega polja. S tem smo še v kvantni sliki potrdili kvalitativno klasično razpravo o induciranem dipolnem momentu z elektronskimi oblaki.

b) Veliki ℓ Za stanja z velikimi ℓ postane kvantni defekt zanemarljiv (glej tabelo 1). To pomeni, da so popravki energijskih nivojev zaradi različnih ℓ, j, m_j zanemarljivi in energije so degenerirane po ℓ, j, m_j . Za določanje razcepa energijskih stanj moramo torej uporabiti degenerirano teorijo motenj. Omenili smo že, da stanja z velikimi ℓ šibko interagirajo z nabito sredico in jih torej lahko obravnavamo kot atom vodika. Namesto ponovnega iskanja razcepljenih energijskih nivojev z uporabo degenerirane teorije motenj na Hamiltonianu sistema lahko za atome alkalijskih kovin z visokimi ℓ uporabimo znan rezultat za Starkov pojav na atomu vodika. V tem primeru se stanja razcepijo že v prvem redu motnje, kar vodi do značilnega linearnega razcepa degeneriranih energijskih nivojev z

naraščajočim električnim poljem (slika 5). Za konstrukcijo merilcev električnega polja uporabljamo stanja z nizkimi ℓ , saj so ta na energijski skali pri šibkih električnih poljih ločena od šopa degeneriranih stanj in jih zato lahko lažje izmerimo. O merjenju električnega polja je več razloženo v poglavju 2.2.2.



Slika 5. Energijski razcep stanj atoma ⁸⁷Rb z $m_j = \frac{1}{2}$ v okolici n = 60 pod vplivom zunanjega električnega polja. Na sliki so stanja označena s spektroskopskimi oznakami $n\ell_j$. Stanja z $\ell \leq 3$ imajo večji kvantni defekt (tabela 1) in so zato ločena od skupine stanj z $\ell > 3$. Stanja z $\ell \leq 3$ občutijo Starkov pojav šele v drugem redu (ukrivljene črte), stanja z $\ell > 3$ pa zaradi degeneracije občutijo Starkov pojav že v prvem redu (ravne črte). Energija je merjena glede na stanje $60S_{1/2}$. Slika je prirejena po [5]. Avtor originala je dr. Thanh Long Nguyen, ki je dovolil uporabo slike v tem članku.

2.1.4 Življenjski časi

Rydbergova stanja so zelo stabilna, njihovi življenjski časi so dolgi in rastejo z n^3 za majhne vrednosti ℓ . To odvisnost lahko izpeljemo iz dejstva, da dipolni matrični elementi za prehode med osnovnim stanjem in Rydbergovimi stanji padajo z $n^{-3/2}$, kar smo brez izpeljave navedli v poglavju 2.1.3. Vemo, da je razpadna širina za atom iz stanja *i* v stanje *f* sorazmerna

$$\Gamma_{f\leftarrow i} \propto \omega_{if}^3 p_{if}^2$$

kjer je frekvenca prehoda $\omega_{if} = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$, p_{if} pa je velikost dipolnega matričnega elementa $p_{if} = |\langle i|e\mathbf{r}|f\rangle|$. Ker so energijski nivoji za visoke n zelo blizu skupaj, lahko predpostavimo, da je ω_{if} med osnovnim stanjem in Rydbergovim stanjem z višanjem n kar konstanta. Če upoštevamo še, da dipolni matrični elementi padajo z $n^{-3/2}$, dobimo $\tau_{f\leftarrow i} = \frac{1}{\Gamma_{f\leftarrow i}} \propto n^3$. Pokazali smo torej, da se življenjski časi Rydbergovih stanj za prehode v osnovno stanje z višanjem n daljšajo.

Poglejmo še prehode med bližnjimi Rydbergovimi stanji. Dipolni matrični elementi v tem primeru rastejo z n^2 (glej [8]), kar bi nas lahko zmotno napeljalo na misel, da so življenjski časi med bližnjimi Rydbergovimi stanji zelo kratki. V tem primeru moramo namreč upoštevati še frekvenco

prehoda, ki pada z n^{-3} ¹, oziroma $\tau \propto n^5$. Glavni vpliv na življenjski čas imajo torej prehodi iz Rydbergovih stanj v nizko ležeča stanja. Življenjski časi Rydbergovih stanj alkalijskih kovin so tipično reda nekaj deset μ s [11].

2.1.5 Rabijeve oscilacije

Če atom postavimo v sinusno izmenično električno polje, opazimo periodično prehajanje med stanjema z energijskima nivojema, katerih energijska razlika ustreza frekvenci električnega polja. Pojav formalno obravnavamo na primeru dvonivojskega sistema [12]. Taka predpostavka je upravičena, saj frekvence, ki so daleč od frekvence prehoda med stanjema $|1\rangle$ in $|2\rangle$, ne inducirajo prehoda, kot bomo pokazali na koncu izpeljave. Pri določenih frekvencah polja se torej osredotočimo le na prehod s frekvenco prehoda blizu frekvenci polja in sistem obravnavamo kot dvonivojski. Zapišimo Hamiltonian za prost enoelektronski atom H_0 , ki ga popravimo s členom, ki ustreza časovni odvisnosti energije naboja v izmeničnem električnem polju $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$. Rešujemo torej

$$H = H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t, \tag{7}$$

kjer je $\mu = -e\mathbf{r}$ operator električnega dipolnega momenta in \mathcal{E}_0 amplituda električnega polja. Ker je sistem dvonivojski, lahko zapišemo valovno funkcijo z linearno kombinacijo lastnih funkcij $|1\rangle$ in $|2\rangle$ kot

$$|\psi, t\rangle = c_1(t)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}|1\rangle + c_2(t)e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}|2\rangle.$$
 (8)

Če vstavimo enačbi (7) in (8) v Schrödingerjevo enačbo, dobimo sistem diferencialnih enačb za koeficienta $c_1(t)$ in $c_2(t)$, in sicer

$$\dot{c}_1(t) = i \frac{\Omega^*}{2} e^{-i\Delta t} c_2(t)$$
$$\dot{c}_2(t) = i \frac{\Omega}{2} e^{i\Delta t} c_1(t),$$

kjer smo uvedli resonančno Rabijevo frekvenco $\Omega = \frac{\langle 2 | \boldsymbol{\mu} | 1 \rangle \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_0}{\hbar}$ in razglašenost (angl. detuning) $\Delta = \omega_0 - \omega$. Oznaka ω_0 pomeni resonančno frekvenco prehoda $\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. V diferencialnih enačbah smo zanemarili člen, ki niha s frekvenco $\omega_0 + \omega$, saj se zaradi hitrega nihanja pri integraciji že v kratkem časovnem intervalu (ko se $c_1(t)$ in $c_2(t)$ ne spremenita veliko) izpovpreči v nič. Ta približek imenujemo približek rotirajočega vala (angl. rotating wave approximation) (več o tem v [12]).

Za začetne pogoje $c_1(0) = 1$ in $c_2(0) = 0$ dobimo rešitvi

$$c_{1}(t) = \frac{e^{-i\frac{\Delta}{2}t}}{2\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}} \left[\left(\Delta + \sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}\right) e^{i\frac{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}}{2}t} + \left(-\Delta + \sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}\right) e^{-i\frac{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}}{2}t} \right]$$

$$c_{2}(t) = e^{i\frac{\Delta}{2}t} \frac{\Omega}{2\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}} \left[e^{i\frac{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}}{2}t} - e^{-i\frac{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}}{2}t} \right]$$

$$= e^{i(\frac{\Delta}{2}t + \frac{\pi}{2})} \frac{\Omega}{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}} \sin \frac{\sqrt{\Delta^{2} + \Omega^{2}}}{2}t.$$

V limiti, ko je frekvenca vzbujanja daleč od frekvence prehoda $\Delta \to \infty$, velja $|c_2(t)|^2 = 0$, kar pomeni, da vzbujanje s frekvenco, ki je daleč od frekvence prehoda, ne inducira prehoda med

¹Energijski nivoji se bližajo ničli kot n^{-2} . Za visoke *n* je razlika sosednjih nivojev majhna in posledično sorazmerna odvodu po *n*, torej n^{-3} .

stanjema. Če se frekvenca vzbujanja ujema s frekvenco prehoda (kar imenujemo resonanca), velja

$$|c_2(t)|^2 = \sin^2 \frac{\Omega}{2}t$$
$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2 = \cos^2 \frac{\Omega}{2}t$$

Vidimo, da v tem primeru zasedenosti gornjega in spodnjega stanja nihata med energijskima nivojema s frekvenco $\frac{\Omega}{2}$ (glej sliko 6), ki je odvisna od amplitude polja in sklopitve med stanjema (dipolni matrični element). Ta pojav imenujemo Rabijeve oscilacije.



Slika 6. Časovna odvisnost verjetnosti, da se dvonivojski sistem nahaja v stanju $|2\rangle$, če je na začetku v stanju $|1\rangle$ (graf $|c_2(t)|^2$). Različne barve krivulj ustrezajo različnim vrednostim razglašenosti. Opazimo, da z večanjem razglašenosti verjetnost za prehod v stanje $|2\rangle$ hitro pada. Na abscisi je faza Ωt , kjer je Ω Rabijeva frekvenca. Slika je prirejena po [13] in je pridobljena v skladu z licenco CC BY 3.0.

Za vzbujanje z resonančno frekvenco $\Delta=0$ velja

$$c_1(t) = \frac{1}{2} \left(e^{i\frac{\omega}{2}t} + e^{-i\frac{\omega}{2}t} \right)$$
$$c_2(t) = \frac{1}{2} \left(e^{i\frac{\omega}{2}t} - e^{-i\frac{\omega}{2}t} \right)$$

Če koeficienta vstavimo v enačbo (8), dobimo

$$|\psi,t\rangle = \frac{1}{2} \left[e^{-i\frac{E_1^+}{\hbar}t} |1\rangle + e^{-i\frac{E_1^-}{\hbar}t} |1\rangle + e^{-i\frac{E_2^+}{\hbar}t} |2\rangle + e^{-i\frac{E_2^-}{\hbar}t} |2\rangle \right],$$

kjer smo uvedli $E_{1,2}^{\pm} = E_{1,2} \pm \frac{\hbar\Omega}{2}$. Uporabili smo oznaki E_1 in E_2 za energiji stanj $|1\rangle$ in $|2\rangle$ ter Ω za Rabijevo frekvenco. Ta zapis namiguje, da čeprav imamo glede na predpostavke samo dve lastni stanji, se sistem razcepi v štiri stanja, izmed katerih sta po dve razmaknjeni za $\hbar\Omega$ (glej sliko 7). Formalna potrditev kvalitativne izpeljave je predelana v [12]. Iz začetnih dveh energijskih nivojev z energijama $\hbar\omega_1$ in $\hbar\omega_2$ torej dobimo štiri nivoje z energijami

$$E_1^- = \hbar \left(\omega_1 - \frac{1}{2} \Omega \right)$$
$$E_1^+ = \hbar \left(\omega_1 + \frac{1}{2} \Omega \right)$$
$$E_2^- = \hbar \left(\omega_2 - \frac{1}{2} \Omega \right)$$
$$E_2^+ = \hbar \left(\omega_2 + \frac{1}{2} \Omega \right)$$

Ta pojav imenujemo Starkov pojav v izmeničnem polju in je bistven pri konstrukciji senzorjev izmeničnega električnega polja iz Rydbergovih atomov.



Slika 7. Energijski razcep dvonivojskega sistema v izmeničnem električnem polju. Pri Starkovem pojavu v izmeničnem polju opazimo dodatne resonančne frekvence med stanjema.

2.2 Uporaba Rydbergovih atomov

2.2.1 Vzbujanje atomov v Rydbergova stanja

Večinoma se eksperimenti z vzbujanjem atomov v Rydbergova stanja izvajajo na atomih alkalijskih kovin. Atome se vzbuja z laserji, ki generirajo nekaj ns dolge pulze monokromatske svetlobe [14]. Moč laserja je dovolj velika, da se večina atomov, na katere svetimo, vzbudi v Rydbergovo stanje.

Poglejmo vzbujanje v Rydbergovo stanje na atomu litija (slika 9). Litij na začetku segrejemo na $650 \,^{\circ}$ C [14]. S tem povečamo parni tlak litija v posodi, ki ga nato skozi majhno odprtino vodimo v vakuumsko posodo. Pri prehodu skozi odprtino se curek atomov kolimira v atomski žarek². Ker želimo preprečiti trke z drugimi atomi, poskrbimo, da je vakuum zadosten, da lahko atom prečka vakuumsko posodo, ne da bi trčil z drugim atomom. Curek atomov nato obsvetimo z laserskimi sunki, s čimer atome vzbudimo v Rydbergovo stanje. Atome v Rydbergovih stanjih je relativno lahko detektirati, in sicer tako, da atome ioniziramo ter preštejemo proste elektrone. Pri tem izkoriščamo dejstvo, da je Rydbergove atome mogoče učinkovito ionizirati z zelo nizkimi električnimi polji (nekaj 100 V/cm). Zunanji elektron namreč zaseda visok energijski nivo (glej sliko 3), zato lahko že majhno dodano električno polje elektron iztrga iz atoma. Eksperimentalno to dosežemo z dvema vzporednima ploščama, ki obdajata mesto vzbujanja, med kateri pritisnemo napetost. Elektroni pod vplivom električnega polja odletijo proti plošči, kjer jih detektiramo. Ta metoda je dovolj natančna, da lahko zaznamo že en sam Rydbergov atom na laserski pulz.

Opisana metoda ni koristna le pri zaznavi Rydbergovih atomov, ampak tudi za določanje energijskih nivojev Rydbergovih stanj. Pri eksperimentu stanja poiščemo s spreminjanjem frekvence laserja. Pri določenih frekvencah se atomi v vzorcu vzbudijo v Rydbergovo stanje, se zato ionizirajo v električnem polju in na osciloskopu zaznamo sunek toka (glej sliko 8). Frekvence laserja, pri katerih zaznamo sunek toka, so povezane z energijami Rydbergovih stanj.

²Pogosto se namesto atomskega žarka atome ujame v optičnih pasteh.



Slika 8. Shematski prikaz detekcije Rydbergovih atomov. Na sliki sta prikazani dve plošči, med katerima je električno polje \mathcal{E} . V sredini je shematsko prikazan atom alkalijske kovine (siv krog) s poudarjenim zunanjim elektronom (moder krogec). Z rdečo puščico je prikazan laserski žarek s frekvenco ω . V primeru a) frekvenca laserskega žarka ni v resonanci z nobenim Rydbergovim stanjem in zato žarek atoma ne vzbudi. V primeru b) je laserski žarek v resonanci z Rydbergovim stanjem in se absorbira (leva slika). Pri tem nastane Rydbergovo stanje (srednja slika), ki se nato v statičnem zunanjem električnem polju ionizira in elektron odleti na ploščo (desna slika). Detektiran elektron signalizira prisotnost Rydbergovega atoma v vzorcu.



Slika 9. Eksperimentalna postavitev naprave za tvorbo in detekcijo Rydbergovih atomov.

2.2.2 Merjenje električnega polja

Pokazali smo že, da so energijski nivoji Rydbergovih atomov zelo občutljivi na zunanje električno polje, zato lahko take atome izkoristimo za merjenje električnega polja. Meritve polja z atomi so posebej ugodne, saj se lastnosti atomov ne spreminjajo s časom (atomi se ne starajo) in zato merilnega sistema ni treba vedno znova kalibrirati. Poleg tega so si atomi med seboj identični, kar zagotavlja, da dva senzorja z isto sestavo pri meritvi iste količine vrneta isti rezultat.

Polarizabilnost Rydbergovih stanj z majhnim ℓ je sorazmerna premiku energijskih nivojev pri vklopu polja in raste z n^7 (glej poglavje 2.1.3, Majhni ℓ). To pomeni, da že šibko zunanje električno polje močno premakne energijski nivo določenega stanja (glej sliko 5). Ker imajo Rydbergova stanja dolge življenjske čase in ker so premiki energijskih nivojev veliki, lahko te natančno izmerimo. Izmerjene premike v energijskih nivojih lahko primerjamo s premiki nivojev pri znanih jakostih električnega polja in s tem določimo jakost neznanega statičnega električnega polja.

Rydbergove atome lahko uporabljamo tudi za merjenje amplitude izmeničnega elektromagnetnega polja z znano frekvenco v okolici mikrovalovnega spektra (WiFi, Bluetooth). Pri tem izkoriščamo pojav Rabijevih oscilacij med gostimi Rydbergovimi stanji, ki smo ga opisali v poglavju 2.1.5. Vzorec Rydbergovih atomov pripravimo kot pri že opisanem primeru litija – z izhlapevanjem atomov iz koščka kovine v evakuirani celici. Skozi vzorec posvetimo z laserjem in na drugi

strani merimo absorpcijo (slika 10d).³ Frekvenco laserja nastavimo na resonančno frekvenco za določeno Rydbergovo stanje $|a\rangle$ (slika 10a). Na tem mestu vklopimo mikrovalovno polje z neznano amplitudo, ki povzroči Rabijeve oscilacije med Rydbergovima stanjema $|a\rangle$ in $|b\rangle$, katerih energijska razlika ustreza frekvenci merjenega polja (slika 10b). Zaradi Starkovega pojava v izmeničnem mikrovalovnem polju se stanje $|a\rangle$ razcepi v dve stanji (glej sliko 7)⁴, osnovno stanje pa ostane nerazcepljeno (slika 10c). Energijska razlika med razcepljenima stanjema je enaka $\hbar\Omega$, kjer je Ω Rabijeva frekvenca, kot smo pokazali v poglavju 2.1.5. Energijsko razliko med tema stanjema izmerimo s spreminjanjem frekvence presevnega laserja v okolici resonančne frekvence stanja $|a\rangle$ (slika 10e, 10f). Če je frekvenca laserja v resonanci z enim izmed razcepljenih stanj, se med osnovnim in razcepljenim stanjem sprožijo Rabijeve oscilacije in absorpcija se poveča ⁵, kar lahko izmerimo ⁶. Vklop mikrovalovnega polja torej lahko opazimo kot razcep črte na absorpcijskem spektru laserja, kjer je razcep enak Rabijevi frekvenci. Rabijeva frekvenca je sorazmerna amplitudi električnega polja, ki jo merimo, in dipolnemu momentu med stanjema $|a\rangle$ in $|b\rangle$, ki je pri dani frekvenci merjenega polja vnaprej znan (glej poglavje 2.1.5). Z meritvijo razcepa črte na spektru torej izmerimo Rabijevo frekvenco, iz katere lahko izrazimo amplitudo merjenega izmeničnega električnega polja.



Slika 10. Shematski prikaz detekcije izmeničnega zunanjega električnega polja z Rydbergovimi atomi. Z laserjem vzbudimo atome v vzorcu v Rydbergovo stanje $|a\rangle$. Mikrovalovno polje povzroči Rabijeve oscilacije med Rydbergovima stanjema $|a\rangle$ in $|b\rangle$. Stanje $|a\rangle$ se zaradi Starkovega pojava v izmeničnem polju razcepi na dve stanji z energijsko razliko $\hbar\Omega$. Ta razcep izmerimo z meritvijo absorpcije laserskega žarka skozi vzorec. Iz izmerjene Rabijeve frekvence Ω lahko določimo amplitudo električnega polja. Slika je prirejena po [10] (DOI: https://doi.org/10.1088/978-0-7503-1635-4ch1) z dovoljenjem založbe IOP Publishing.

Kot zanimivost omenimo, da lahko iz Rydbergovih atomov naredimo senzorje elektromagnetnega polja, ki so dovolj občutljivi, da lahko zaznajo en sam foton, ne da bi ga pri meritvi absorbirali [10].

3. Zaključek

Rydbergovi atomi kažejo lastnosti, ki so drugačne od lastnosti atomov v stanjih z nizkimi vrednostmi glavnega kvantnega števila. V veliki meri lahko take atome obravnavamo kot atom vodika, kjer

 $^{^{3}}$ V bistvu uporabimo tri laserje, da zmanjšamo razširitev črt zaradi Dopplerjevega efekta. Podrobnosti za konceptualno razumevanje niso bistvene.

⁴Razcepi se tudi stanje $|b\rangle$, kar pa za ta eksperiment ni pomembno.

 $^{{}^{5}}$ Laserski fotoni se sicer v vzorcu absorbirajo in emitirajo v enakem številu, a ker emisija poteka v naključne smeri, na detektorju pristane manj fotonov.

⁶Amplituda laserja je dovolj majhna, da je ponovni Starkov razcep že razcepljenega stanja, ki ga merimo s presevnim laserjem, zanemarljiv.

upoštevamo popravke zaradi končne dimenzije nabite sredice. Dolgi življenjski časi so posebej ugodni za izvajanje eksperimentov na Rydbergovih stanjih. Ena izmed posebnih lastnosti z eksperimentalno vrednostjo je izjemna občutljivost atomov na zunanja električna polja, ki jo lahko izkoristimo za zelo natančno merjenje statičnih in izmeničnih električnih polj.

LITERATURA

- [1] Rydberg atom (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Rydberg_atom [ogled 3. 3. 2021]
- [2] V. Gill, World first for strange molecule (2009), http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/8013343.stm [ogled 3. 3. 2021]
- [3] Extragalactic Rydberg atoms (2014), https://physicstoday.scitation.org/do/10.1063/pt.5.7121/full/ [ogled 3. 3. 2021]
- [4] D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Prentice Hall (1995)
- [5] T. L. Nguyen, Study of dipole-dipole interaction between Rydberg atoms Toward quantum simulation with Rydberg atoms, Université Pierre et Marie Curie UPMC Paris VI (2016)
- [6] R. Löw in dr., An experimental and theoretical guide to strongly interacting Rydberg gases (2012), J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 45 113001
- [7] J. M. Nipper, Interacting Rydberg atoms: Coherent control at Förster resonances and polar homonuclear molecules, Universität Stuttgart (2012)
- [8] C. S. Adams, J. D. Pritchard in J. P. Shaffer, Rydberg atom quantum technologies (2020), J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 53 012002
- [9] N. Šibalić in dr., An Introduction to Rydberg atoms with ARC (2017), https:// arc-alkali-rydberg-calculator.readthedocs.io/en/1.2rc/_static/Rydberg_atoms_a_primer.html# Rydberg-Atom-Stark-Shifts [ogled 26. 4. 2021]
- [10] N. Šibalić, C. S. Adams Rydberg Physics, IOP Publishing (2018)
- [11] D. B. Branden in dr., Radiative lifetime measurements of rubidium Rydberg states (2009), J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43 015002
- [12] S. C. Rand, Lectures on Light: Nonlinear and Quantum Optics Using the Density Matrix, Oxford University Press (2010)
- [13] Rabi cycle, https://en.wikipedia.org/wiki/Rabi_cycle [ogled 5. 4. 2021]
- [14] J. Jayakumar, Rydberg atoms, University of Warsaw (2014)