

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛ RbYb и CsYb

Д. Н. Меняйлова¹, М. Б. Шундалов^{1,2*}

УДК 535.34

¹ Белорусский государственный университет,
220030, Минск, просп. Независимости, 4, Беларусь; e-mail: shundalov@bsu.by

² Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

(Поступила 15 декабря 2016)

Рассчитаны вероятности двухступенчатых схем (оптических циклов) для перевода полярных молекул RbYb и CsYb из высоковозбужденных колебательных состояний в основное вибронное состояние. Показано, что наиболее эффективные оптические циклы могут быть реализованы при участии возбужденного $2^2\Sigma^+_{1/2}$ -состояния.

Ключевые слова: полярные двухатомные молекулы, RbYb, CsYb, вибронные состояния, оптический цикл.

We calculated the probabilities of two-step schemes (optical cycles) for the transfer of polar RbYb and CsYb molecules from highly excited vibrational states to their ground vibronic state. It is shown that the most effective optical cycles can be realized using the excited $2^2\Sigma^+$ state.

Keywords: polar diatomic molecules, RbYb, CsYb, vibronic states, optical cycle.

Введение. Холодные (1 мК—1 К) и ультрахолодные (<1 мК) полярные двухатомные молекулы, в состав которых входят атомы различных щелочных металлов, представляют собой перспективные объекты для различных фундаментальных и прикладных задач: проверки теории электрического дипольного момента электрона, создания квантовых компьютеров и др. [1, 2]. Для этих целей необходимо получение полярных двухатомных молекул в основном, так называемом “абсолютном” ровибронном состоянии $X(v=0, J=0)$. Одним из методов синтеза подобных молекул является фотоассоциация [1—3]. В этом процессе из атомов, имеющих благодаря предварительному лазерному охлаждению низкую трансляционную температуру, формируются молекулы в высоковозбужденных (вблизи границы диссоциации) короткоживущих колебательных состояниях основного электронного состояния при межъядерных расстояниях, существенно превышающих равновесное значение. При этом вследствие низкой исходной температуры атомов формирующиеся слабосвязанные атомные димеры находятся во вращательных состояниях с малыми значениями J . Далее для перевода молекул в “абсолютное” ровибронное состояние может использоваться двухступенчатая схема (см., например, [4, 5]). На первом этапе молекулы с низкой вращательной температурой, находящиеся в слабосвязанных колебательных состояниях основного электронного состояния $X(v'', J''=0)$, переводятся в колебательно-вращательные состояния одного из возбужденных электронных состояний $E(v', J'=1)$ в результате поглощения кванта лазерного излучения (pump, или переход 1 на рис. 1). Подбор длины волны лазера накачки позволяет исключить заселение ровибронных состояний $E(v', J' \neq 1)$, не участвующих в схеме. Вторая часть схемы реализуется в результате вынужденных излучательных переходов молекул из возбужденных ровибронных состояний $E(v', J'=1)$ в “абсолютное” ровибронное со-

OPTICAL CYCLE MODELLING FOR RbYb AND CsYb MOLECULES

D. N. Menailava¹, M. B. Shundalau^{1,2*} (¹ Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail: shundalov@bsu.by; ² A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus)

* Автор, с которым следует вести переписку.

стояние $X(v''=0, J''=0)$ (dump, или переход 2 на рис. 1). При этом для осуществления когерентной накачки и вынужденного испускания, а также для исключения нежелательных спонтанных переходов и ветвления используется импульс второго лазера, синхронизированный по фазе с лазером накачки. Такая методика стимулированного рамановского адиабатического перехода (Stimulated Raman Adiabatic Passage, STIRAP [6]) позволяет полностью контролировать заселение внутренних степеней свободы, что повышает эффективность определенной схемы оптического цикла практически до 100 %. Для высокой эффективности процесса необходимо подобрать подходящую схему цикла $X(v'', J''=0) \rightarrow E(v', J'=1) \rightarrow X(v''=0, J''=0)$ так, чтобы его вероятность была максимальной. В свою очередь построение и оптимизация оптических циклов требуют знания точных функций потенциальной энергии (ФПЭ) основного и возбужденных состояний молекул. Такие ФПЭ могут быть получены на основе анализа ровибронных спектров высокого разрешения либо рассчитаны квантово-химическими методами на высоком уровне теории.

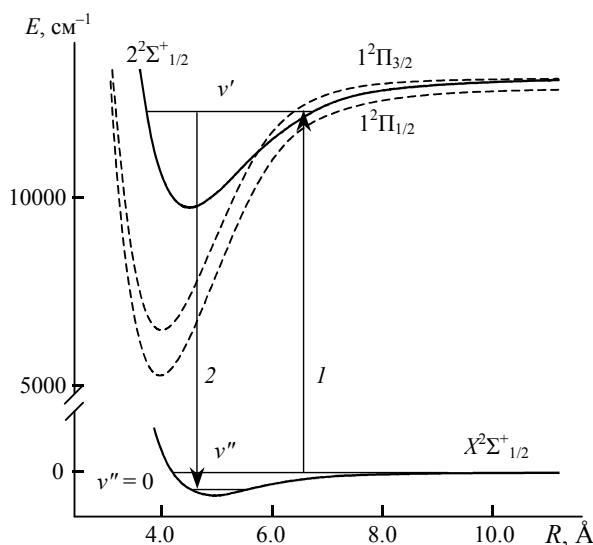


Рис. 1. Схема оптического цикла с участием основного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ - и возбужденного $2^2\Sigma^+_{1/2}$ -состояний для молекулы RbYb: 1 — канал возбуждения (pump), 2 — канал вынужденного перехода (dump)

Благодаря наличию неспаренного электрона двухатомные молекулы, содержащие атом щелочно-го металла и атом иттербия (например, RbYb и CsYb), обладают не только постоянным дипольным электрическим, но и постоянным дипольным магнитным моментами. Это открывает дополнительные возможности для управления молекулами охлажденного до низких и сверхнизких температур газа посредством электрического и магнитного полей [7, 8].

Терм $X^2\Sigma^+$ основного электронного состояния молекул RbYb и CsYb соответствует диссоциационному пределу $Rb(5s) + Yb(6s^2)$ ($Cs(6s) + Yb(6s^2)$) (предел I). Нижние возбужденные электронные термы $2^2\Sigma^+$ и $1^2\Pi$ возникают из электронных конфигураций $Rb(5p) + Yb(6s^2)$ (или $Cs(6p) + Yb(6s^2)$) (диссоциационный предел II). При учете спин-орбитального взаимодействия (COB) термы $X^2\Sigma^+$ и $2^2\Sigma^+$ соответствуют состояниям $X^2\Sigma^+_{1/2}$ и $2^2\Sigma^+_{1/2}$, терм $1^2\Pi$ расщепляется на $1^2\Pi_{3/2}$ - и $1^2\Pi_{1/2}$ -состояния. ФПЭ нижних электронных состояний молекулы RbYb показаны на рис. 1 [9]. ФПЭ молекулы CsYb имеют аналогичный характер [10]. Для молекулы RbYb следующие девять возбужденных спин-смешанных молекулярных состояний возникают при комбинировании основного 2S терма атома рубидия и возбужденного триплетного 3P терма атома иттербия (диссоциационный предел III). Для молекулы CsYb между диссоциационными пределами II и III располагаются шесть молекулярных спин-смешанных состояний, возникающих из комбинации основного 1S терма атома иттербия и возбужденных 2D (пять состояний) и 2S (одно состояние) термов атома цезия (диссоциационные пределы IV и V).

Система электронных состояний молекулы RbYb исследовалась экспериментальными [3, 7] и теоретическими [8, 11—15] методами. При этом экспериментально были определены энергии только 7 и 15 колебательных состояний вблизи границ диссоциации основного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ [3] и возбужденного $1^2\Pi_{1/2}$ [7] электронных состояний. Отметим, что рассчитанные в различных приближениях [8, 11—15]

параметры ФПЭ нижних электронных состояний молекулы RbYb существенно различаются. ФПЭ основного и нескольких нижних возбужденных электронных состояний молекулы CsYb рассчитаны в [12, 15]. Результаты этих расчетов также неоднозначны: энергия диссоциации основного состояния, по данным [15], более чем в три раза превышает величину, полученную в [12].

В настоящей работе на основе рассчитанных ранее [9, 10] спектрально-энергетических характеристик вибронных состояний молекул RbYb и CsYb моделируются оптические циклы для эффективного перевода указанных молекул в “абсолютное” ровибронное состояние.

Методика расчета. Общая вероятность оптического цикла P пропорциональна произведению вероятности $P_{X \rightarrow E}^{v'', J'' \rightarrow v', J'}$ оптического возбуждения $X(v'', J'') \rightarrow E(v', J')$ и вероятности $P_{E \rightarrow X}^{v', J' \rightarrow v'', J''=0, J''=0}$ перехода в основное состояние $E(v', J') \rightarrow X(v''=0, J''=0)$ (здесь рассматриваются переходы с правилами отбора $\Delta J = \pm 1$):

$$P \sim P_{X \rightarrow E}^{v'', J'' \rightarrow v', J'} P_{E \rightarrow X}^{v', J' \rightarrow v'', J''=0, J''=0},$$

где $P_{E \leftrightarrow X}^{v', J' \leftrightarrow v'', J''} \sim |E_E^{v', J'} - E_X^{v'', J''}| S_{E \leftrightarrow X} q^{v'v''} S^{J'J''}$; $E_E^{v', J'}$ и $E_X^{v'', J''}$ — энергии ровибронных состояний; $S_{E \leftrightarrow X}$ — сила линии электронного перехода; $q^{v'v''}$ — фактор Франка—Кондона; $S^{J'J''}$ — фактор Хенля—Лондона. Поскольку формирующиеся в результате фотоассоциации молекулы обладают очень низкой вращательной температурой, влияние вращательных степеней свободы на общие вероятности оказывается несущественным (факторы Хенля—Лондона равны единице, энергии вращательных подуровней малы вследствие малости вращательной постоянной) и далее не рассматривается.

Таким образом, при оптимизации оптического цикла необходимо в первую очередь учитывать дипольные моменты переходов, которым пропорциональны соответствующие силы линий. Важную роль также играют факторы Франка—Кондона, которые могут отличаться на несколько порядков. Кроме того, существенным фактором может оказаться время жизни возбужденного состояния, связанное с наличием нескольких дополнительных каналов его спонтанного распада.

Вероятности вибронных переходов определены на основе рассчитанных ранее [9, 10] в рамках многоопорного метода теории возмущений CASSCF/XMCQDPT2 [16] с учетом спин-орбитального взаимодействия ФПЭ основного и нижних возбужденных электронных состояний молекул RbYb [9] и CsYb [10]. Используемое нами для решения многоконфигурационных задач приближение учитывает статическую (CASSCF) и динамическую (XMCQDPT2) составляющие энергии электронной корреляции, что в совокупности с учетом релятивистских эффектов (СОВ) позволяет с высокой точностью воспроизводить [17, 18] экспериментальные [19] энергетические и спектральные характеристики основного и возбужденных электронных состояний как тяжелых двухатомных молекул, так и сложных органических соединений [20]. В случаях, когда экспериментальные данные о молекулярных параметрах ФПЭ электронных состояний двухатомных молекул отсутствуют (например, RbYb и CsYb), критерием адекватности результатов расчетов может служить соответствие между рассчитанными энергиями электронных термов в диссоциационных пределах и суммами экспериментально определенных энергий состояний отдельных атомов. Для нижних электронных состояний молекул RbYb и CsYb такое соответствие лежит в пределах единиц см^{-1} [9, 10, 21]. Таким образом, предполагается, что рассчитанные ФПЭ молекул RbYb и CsYb также близки к экспериментальным значениям. Расчеты ФПЭ и дипольных моментов электронных переходов выполнены с использованием прикладного квантово-химического пакета Firefly [22], энергии колебательных состояний и ФФК вычислены с помощью программы LEVEL [23].

Результаты и их обсуждение. Дипольные моменты электронных переходов между основным $X^2\Sigma^+_{1/2}$ и возбужденными состояниями, возникающими из электронных конфигураций атомов диссоциационного предела III (для RbYb и CsYb), а также IV и V (для CsYb), отличны от нуля только в области малых (3.5—8 Å) межъядерных расстояний R (см., например, рис. 2 [9]), поскольку в диссоциационных пределах соответствующие переходы для атомов запрещены правилами отбора. Вследствие этого вероятности $P_{X \rightarrow E}^{v'' \rightarrow v'}$ оптического возбуждения молекул (фактически атомных пар с большим межъядерным расстоянием) из слабосвязанных колебательных состояний основного электронного терма, лежащих вблизи границы его диссоциации, в вибронные состояния молекулярных термов, возникающих из диссоциационных пределов III, IV и V, равны нулю в области $R > 8$ Å. В результате этого оптические циклы с участием упомянутых состояний оказываются неэффективными. Кроме того, между электронными состояниями, принадлежащими пределам III, IV и V, и основным

$X^2\Sigma^+_{1/2}$ -состоянием расположены состояния, принадлежащие диссоциационному пределу II. Поэтому при построении оптических циклов с участием состояний, принадлежащих пределу III, необходимо учитывать наличие дополнительных каналов распада возбужденных состояний, что уменьшает их среднее время жизни и дополнительно понижает эффективность цикла.

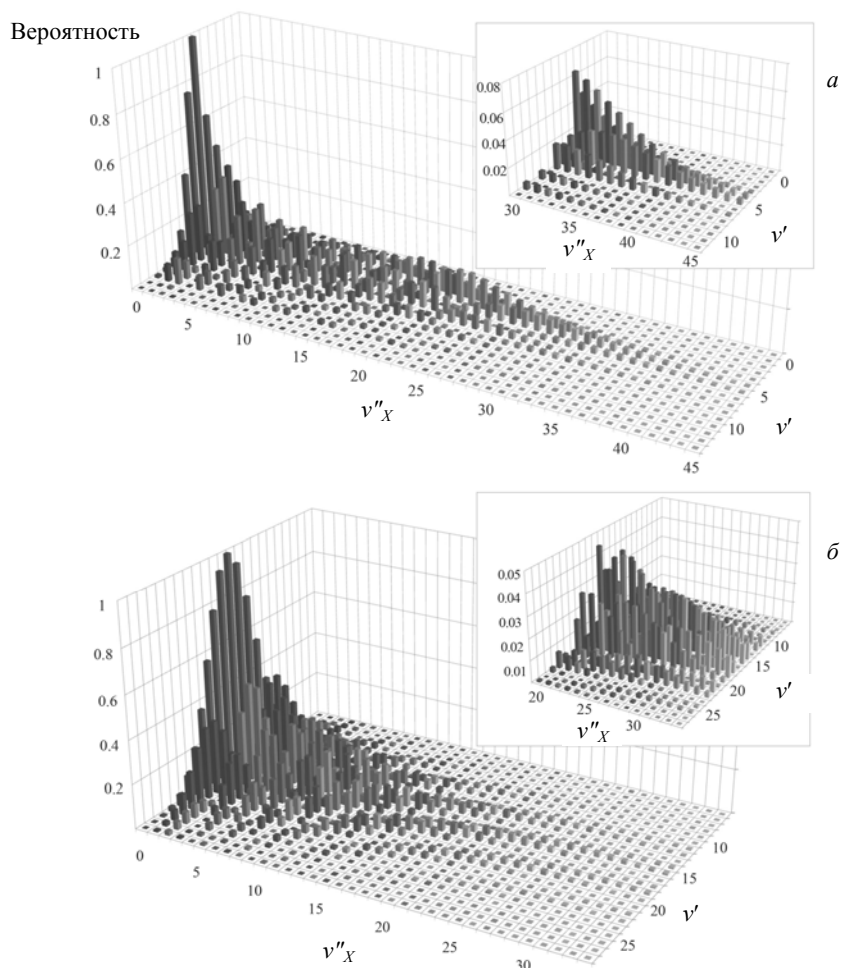


Рис. 2. Вероятности оптических циклов с участием основного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ - и возбужденного $2^2\Sigma^+_{1/2}$ -состояний для молекул RbYb (а) и CsYb (б); на вставках — вероятности для высоко-возбужденных колебательных состояний основного электронного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ -состояния

Таким образом, при построении эффективных оптических циклов для молекул RbYb и CsYb в качестве верхнего электронного состояния целесообразно использовать одно из состояний, принадлежащих диссоциационному пределу II ($2^2\Sigma^+_{1/2}$, $1^2\Pi_{3/2}$ или $1^2\Pi_{1/2}$).

Вероятности осуществления оптических циклов для молекул RbYb и CsYb с участием возбужденного $2^2\Sigma^+_{1/2}$ состояния приведены на рис. 2. Вероятности рассчитаны для всех колебательных состояний, принадлежащих основному $X^2\Sigma^+_{1/2}$ и возбужденному $2^2\Sigma^+_{1/2}$ электронным состояниям ($v'' = 0 \dots 45$, $v' = 0 \dots 125$ для RbYb и $v'' = 0 \dots 36$, $v' = 0 \dots 119$ для CsYb). Представленные распределения вероятностей нормированы на максимальные значения, соответствующие переходам $v'' = 0 \rightarrow v' = 6$ для RbYb и $v'' = 0 \rightarrow v' = 17$ для CsYb. Каждое значение P с координатами (v'', v') на диаграммах определяет вероятность возбуждения из вибронного состояния $X^2\Sigma^+_{1/2}(v'')$ в состояние $2^2\Sigma^+_{1/2}(v')$ и излучательного перехода в состояние $X^2\Sigma^+_{1/2}(v'' = 0)$.

Данные на рис. 2 свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность имеют оптические циклы для состояний с $v'' = 0 \dots 10$. Тем не менее такие каналы возбуждения и вынужденного распада возбужденных вибронных состояний не подходят для случая фотоассоциации двухатомных молекул, поскольку формирующиеся молекулы оказываются в высоковозбужденных колебательных состояни-

ях. Вероятности оптических циклов для таких состояний составляют единицы процентов от максимальных значений (см. рис. 2, вставки). Для слабосвязанных колебательных состояний, лежащих вблизи границы диссоциации, наиболее эффективны оптические циклы для состояний $v'' = 30\text{--}45$, $v' = 4\text{--}8$ для RbYb и $v'' = 19\text{--}36$, $v' = 13\text{--}23$ для CsYb.

Аналогичные диаграммы для оптических циклов с участием верхних электронных $1^2\Pi_{3/2}$ и $1^2\Pi_{1/2}$ состояний показаны на рис. 3 и 4. Здесь вероятности также нормированы на соответствующие максимальные значения для циклов с участием состояния $2^2\Sigma^+_{1/2}$. Вероятности рассчитаны для всех колебательных состояний, принадлежащих основному и возбужденным П-состояниям: $v' = 0\text{--}142$ для $1^2\Pi_{3/2}$, $v' = 0\text{--}167$ для $1^2\Pi_{1/2}$ (RbYb); $v' = 0\text{--}137$ для $1^2\Pi_{3/2}$, $v' = 0\text{--}144$ для $1^2\Pi_{1/2}$ (CsYb).

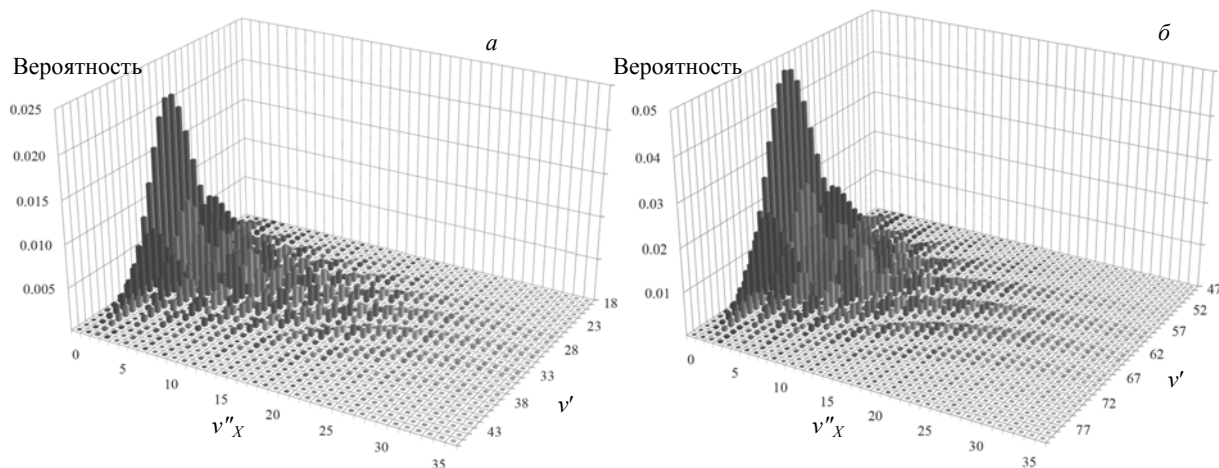


Рис. 3. Вероятности оптических циклов с участием основного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ - и возбужденного $1^2\Pi_{3/2}$ -состояний для молекул RbYb (a) и CsYb (б)

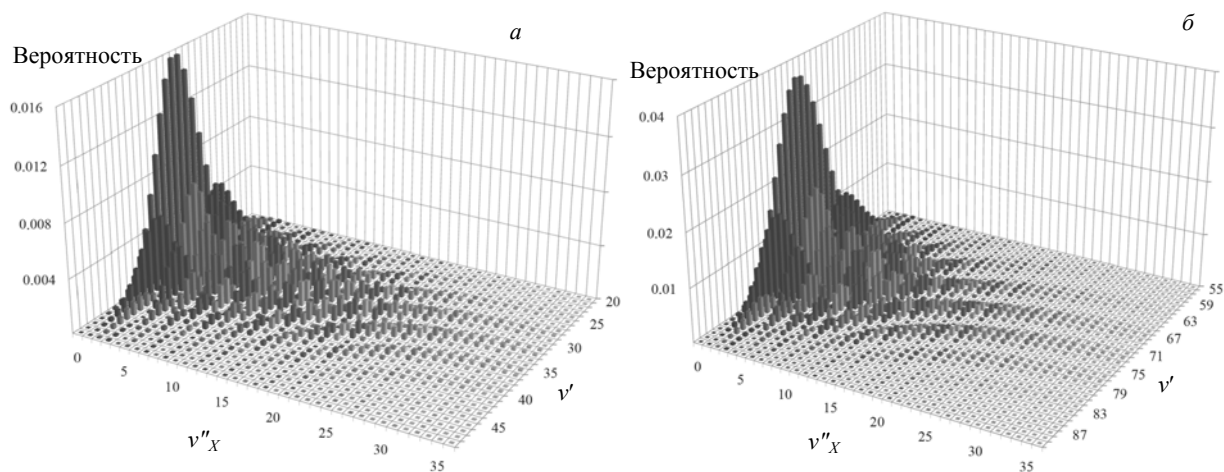


Рис. 4. Вероятности оптических циклов с участием основного $X^2\Sigma^+_{1/2}$ - и возбужденного $1^2\Pi_{1/2}$ -состояний для молекул RbYb (a) и CsYb (б)

Как следует из рис. 3 и 4, оптические циклы с участием возбужденных П-состояний оказываются существенно менее эффективными. Различия вероятностей для оптических циклов с участием $2^2\Sigma^+_{1/2}$ и П-состояний обусловлены в первую очередь значениями дипольных моментов соответствующих электронных переходов. Средние значения дипольных моментов перехода $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow 2^2\Sigma^+_{1/2}$ для молекул RbYb и CsYb составляют ~ 8.5 и 9.2 Д в широком ($3.5\text{--}20$ Å) диапазоне межъядерных расстояний, в то время как дипольные моменты переходов $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow 1^2\Pi_{3/2}$ и $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow 1^2\Pi_{1/2}$ уменьшаются от $8\text{--}9$ Д в области $R = 15\text{--}20$ Å до 2 Д вблизи $R = 4$ Å [9, 10]. Однако решающую роль здесь играет отличие в факторах Франка—Кондона, которые для переходов из П-состояний на $1\text{--}2$ порядка меньше, чем для переходов из $2^2\Sigma^+_{1/2}$ -состояния.

Заключение. Проанализированы вероятности оптических циклов для эффективного перевода полярных двухатомных молекул RbYb и CsYb в “абсолютное” ровибронное состояние с участием нижних возбужденных электронных состояний. Показано, что при формировании молекул RbYb и CsYb посредством фотоассоциации наиболее эффективные двухступенчатые схемы перевода молекул из высоковозбужденных колебательных состояний в основное могут быть реализованы по следующим каналам: $X^2\Sigma^+_{1/2}(v''=30-45) \rightarrow 2^2\Sigma^+_{1/2}(v'=4-8) \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}(v''=0)$ для молекулы RbYb и $X^2\Sigma^+_{1/2}(v''=19-36) \rightarrow 2^2\Sigma^+_{1/2}(v'=13-23) \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}(v''=0)$ для молекулы CsYb.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь (проект № Ф14ЛАТ-060). Авторы выражают признательность проф. Рувину Ферберу (Лазерный центр Латвийского университета, Рига, Латвия) за полезные советы и рекомендации.

- [1] O. Dulieu, C. Gabbanini. Rep. Prog. Phys., **72** (2009) 086401
- [2] J. Ulmanis, J. Deiglmayr, M. Repp, R. Wester, M. Weidemüller. Chem. Rev., **112** (2012) 4890—4927
- [3] F. Münchow, C. Bruni, M. Madalinski, A. Görlitz. Phys. Chem. Chem. Phys., **13** (2011) 18734—18737
- [4] I. Klinecare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. Phys. Rev. A, **85** (2012) 062520
- [5] Е. А. Пазюк, А. В. Зайцевский, А. В. Столяров, М. Таманис, Р. Фербер. Успехи химии, **84** (2015) 1001—1020
- [6] K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore. Rev. Mod. Phys., **70** (1998) 1003—1025
- [7] N. Nemitz, F. Baumer, F. Münchow, S. Tassy, A. Görlitz. Phys. Rev. A, **79** (2009) 061403
- [8] S. Kotochigova, A. Petrov, M. Linnik, J. Klos, P. S. Julienne. J. Chem. Phys., **135** (2011) 164108
- [9] M. B. Shundalau, A. A. Minko. Comp. Theor. Chem., **1103** (2017) 11—16
- [10] D. N. Menailava, M. B. Shundalau. Comp. Theor. Chem., **1111** (2017) 20—26
- [11] L. K. Sørensen, S. Knecht, T. Fleig, C. M. Marian. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 12607—12614
- [12] E. R. Meyer, J. L. Bohn. Phys. Rev. A, **80** (2009) 042508
- [13] S. N. Tohme, M. Korek. Chem. Phys., **410** (2013) 37—44
- [14] M. Borkowski, P.S. Żuchowski, R. Ciuryło, P.S. Julienne, D. Kędziera, Ł. Mentel, P. Tecmer, F. Münchow, C. Bruni, A. Görlitz. Phys. Rev. A, **88** (2013) 052708
- [15] D. A. Brue, J. M. Hutson. Phys. Rev. A, **87** (2013) 052709
- [16] A. A. Granovsky. J. Chem. Phys., **134** (2011) 214113
- [17] М. Б. Шундалов, А. А. Минько. Журн. прикл. спектр., **82** (2015) 821—825 [M. B. Shundalau, A. A. Minko. J. Appl. Spectr., **82** (2015) 901—904]
- [18] M. B. Shundalau, G. A. Pitsevich, A. E. Malevich, A. V. Hlinisty, A. A. Minko, R. Ferber, M. Tamanis. Comp. Theor. Chem., **1089** (2016) 35—42
- [19] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, E. Tiemann. Phys. Rev. A, **76** (2007) 022511
- [20] A. M. Andrianov, I. A. Kashyn, V. M. Andrianov, M. B. Shundalau, A. V. Hlinisty, S. V. Gaponenko, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. Matsukovich, A.-M. S. Al-Tamimi, A. A. El-Emam. J. Chem. Sci., **128** (2016) 1933—1942
- [21] NIST Atomic Spectra Database; <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [22] Alex A. Granovsky. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [23] R. J. Le Roy. Level 8.0: a computer program for solving the radial Schroedinger equation for bound and quasibound levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2007)