

ОПТИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛ RbYb И CsYb

Белорусский государственный университет, физический факультет.
Минск, Республика Беларусь. darhon.yo@gmail.com

В многоопорном методе теории возмущений CASSCF/XMCQDPT2 с учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны функции потенциальной энергии основного и нижних возбуждённых электронных состояний полярных двухатомных молекул RbYb и CsYb. Получены молекулярные спектроскопические параметры термов, дипольные моменты перехода, факторы Франка – Кондона и энергии вибронных состояний. На основе полученных данных рассчитаны вероятности двухступенчатых схем (оптических циклов) для перевода полярных молекул RbYb и CsYb из высоковозбуждённых колебательных состояний в основное вибронное состояние. Показано, что наиболее эффективные оптические циклы могут быть реализованы при участии возбуждённого $22\Sigma+1/2$ состояния.

Молекулы RbYb и CsYb принадлежат к гетероядерным двухатомным молекулам, которые благодаря наличию неспаренного электрона обладают как электрическим, так и магнитным постоянными дипольными моментами. Это дает потенциальную возможность удерживать и манипулировать такими находящимися в основном ровибронном состоянии молекулами посредством электрических и магнитных полей, т. е. открывает перспективы получения ансамбля таких молекул при низких и ультранизких температурах [1]. Одним из методов синтеза полярных двухатомных молекул в основном (т. н. «абсолютном») ровибронном состоянии $X(v=0, J=0)$ является фотоассоциация. На первом этапе молекулы, находящиеся в слабосвязанных колебательных состояниях основного электронного состояния $X(v'')$, переводятся в колебательные состояния одного из возбуждённых электронных состояний $E(v')$ в результате поглощения кванта лазерного излучения (переход 1 на рисунке 1, а). Вторая часть схемы реализуется в результате вынужденных излучательных переходов молекул из возбуждённых состояний $E(v')$ в «абсолютное» ровибронное состояние $X(v''=0, J''=0)$ (переход 2). При этом для высокой эффективности процесса необходимо подобрать подходящую схему цикла $X(v'') \rightarrow E(v') \rightarrow X(v''=0)$ так, чтобы его вероятность была максимальной. В свою очередь, построение и оптимизация оптических циклов требует знания точных функций потенциальной энергии (ФПЭ) основного и возбуждённых состояний молекул. Такие ФПЭ могут быть получены на основе анализа ровибронных спектров высокого разрешения, либо рассчитаны квантовохимическими методами на высоком уровне теории.

Расчёты ФПЭ нижних состояний молекул YbRb и YbCs выполнялись в приближении CASSCF/XMCQDPT2 [2] с учётом спин-орбитального взаимодействия (COB). Экспериментальные значения спектроскопических параметров вибронных состояний исследуемых молекул отсутствуют. В связи с этим для оценки точности расчётов сравнивались рассчитанные значения энергии молекул в диссоциационных пределах с суммой экспериментальных энергий отдельных атомов. Энергии нижних возбуждённых состояний RbYb (отнесённые к энергии основного состояния) в первом диссоциационном пределе равны 12578.9 и 12816.5 см⁻¹ (с величиной COB расщепления 237.6 см⁻¹) и во втором: 17288.5, 17992.0 и 19710.4 см⁻¹ (с величинами COB расщепления 703.5 и 1718.4 см⁻¹) [3]. Соответствующие рассчитанные значения для межъядерного расстояния 20 Å равны: 12614.5, 12852.6 и 238.1 см⁻¹; 16929.5, 17643.8, 19059.8, 714.3 и 1416.0 см⁻¹, что свидетельствует о хорошем согласии рассчитанных и экспериментальных энергий. Энергии нижних возбуждённых состояний CsYb (отнесённые к энергии основного состояния) в первом диссоциационном пределе равны 11178.3 и 11732.3 см⁻¹ (с величиной COB расщепления 554.0 см⁻¹) [3]. Соответствующие рассчитанные значения для межъядерного расстояния 17 Å равны: 11177.8, 11732.2 и 554.4 см⁻¹. Рассчитанные ФПЭ изображены на рис. 1.

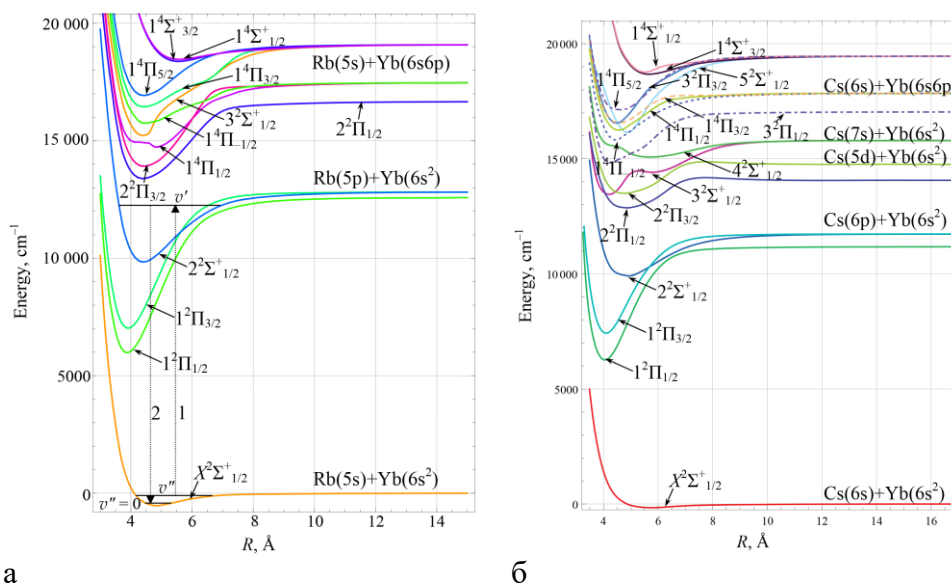


Рисунок 1 – Рассчитанные в приближении CASSCF/XMCQDPT2 + COV нижние термы молекул RbYb (а) и CsYb (б) и схема оптического цикла с участием основного $X^2\Sigma^+1/2$ и возбужденного $2^2\Sigma^+1/2$ состояний:
1 — канал возбуждения, 2 — канал вынужденного распада

Для каждой из ФПЭ далее рассчитывалась система колебательных состояний. Для определения вероятностей оптических переходов и соответствующих интенсивностей в вибронных спектрах вычислялись факторы Франка – Кондона (ФФК) и величины дипольных моментов переходов. В результате этого определены вероятности чисто электронных, а также вибронных излучательных переходов. На основе рассчитанных спектрально-энергетических характеристик вибронных состояний смоделированы оптические циклы для эффективного перевода упомянутых молекул в «абсолютное» ровибронное состояние. 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 $P_{E \rightarrow X}^{v', J' \rightarrow v''=0, J''=0}$ перехода в основное состояние $E(v', J') \rightarrow X(v''=0, J''=0)$ (здесь рассматриваются переходы с правилами отбора $\Delta J = \pm 1$):

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

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 чрезвычайно низкой вращательной температурой, влияние вращательных степеней свободы на общие значения вероятностей 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 значения дипольных моментов переходов, которым пропорциональны соответствующие силы линий. Во-вторых, важную роль играют ФФК, величины которых могут отличаться на несколько порядков. Кроме этого, существенным фактором может оказаться время жизни возбужденного состояния, связанное с наличием нескольких дополнительных каналов его спонтанного распада.

Наибольшие значения дипольных моментов характерны для электронных переходов между основным $X^2\Sigma^+1/2$ и возбужденными $2^2\Sigma^+1/2$, $1^2\Pi_{3/2}$ или $1^2\Pi_{1/2}$ состояниями. Кроме того, необходимо учитывать наличие дополнительных каналов распада для высоковозбужденных электронных состояний, что уменьшает их среднее время жизни и дополнительно понижает эффективность цикла. Поэтому при построении эффективных оптических циклов для молекул RbYb и CsYb в качестве верхнего электронного состояния целесообразно

использовать одно из состояний, принадлежащих второму диссоциационному пределу ($22\Sigma+1/2$, $12\Pi3/2$ или $12\Pi1/2$).

Вероятности осуществления оптических циклов для молекул RbYb и CsYb с участием возбуждённого $22\Sigma+1/2$ состояния приведены на рис. 2. Вероятности рассчитаны для всех колебательных состояний, принадлежащих основному $X2\Sigma+1/2$ и возбуждённому $22\Sigma+1/2$ электронным состояниям. 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 $X2\Sigma+1/2(v'')$ в состояние $22\Sigma+1/2(v')$ и излучательного перехода в состояние $X2\Sigma+1/2(v'' = 0)$.

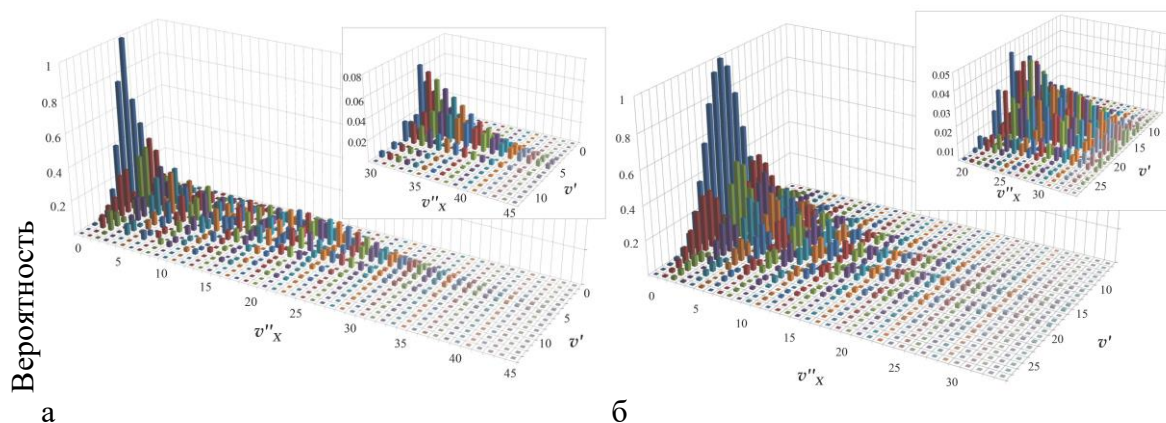


Рисунок 2 – Вероятности оптических циклов с участием основного $X2\Sigma+1/2$ и возбуждённого $22\Sigma+1/2$ состояний для молекул RbYb (а) и CsYb (б). На врезках показаны вероятности для высоковозбуждённых колебательных состояний основного электронного $X2\Sigma+1/2$ состояния

Данные, представленные 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 возбуждённых вибронных состояний оказываются неподходящими для случая фотоассоциации двухатомных молекул, поскольку формирующиеся молекулы оказываются в высоковозбуждённых колебательных состояниях. Вероятности оптических циклов для таких состояний составляют единицы процентов от максимальных значений (соответствующие распределения вероятностей показаны на врезках на рис. 2). Для слабосвязанных колебательных состояний, лежащих вблизи границы диссоциации, наиболее эффективными оказываются оптические циклы для состояний $v'' = 30 \dots 45$, $v' = 4 \dots 8$ для RbYb и $v'' = 19 \dots 36$, $v' = 13 \dots 23$ для CsYb. Аналогичные диаграммы получены для оптических циклов с участием верхних электронных $12\Pi3/2$ и $12\Pi1/2$ состояний, однако такие циклы оказываются существенно менее эффективными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь (проект № Ф14ЛАТ-060).

Список литературы

1. Quémener, G. Ultracold molecules under control! // G. Quémener, P.S. Julienne. // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – P. 4949–5011.
2. Granovsky, A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // A.A. Granovsky. // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 134. – P. 214113.
3. NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.