

Резонансное дисперсионное взаимодействие атомов щелочных металлов в ридберговских состояниях

А.А.Каменский, С.Н.Мохненко, В.Д.Овсянников

С помощью теории возмущений второго порядка по дальнедействующему межатомному взаимодействию для вырожденных состояний двух ридберговских атомов получена общая формула для зависимости энергии взаимодействия атомов от межатомного расстояния R при наличии фёрстеровского резонанса. Внутри «сферы Фёрстера» ($R < R_F$) эта зависимость превращается в формулу для энергии взаимодействия электрических диполей $\Delta E_{d-d} = C_3/R^3$, а при $R > R_F$ – в формулу для энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия $\Delta E_{vdW} = -C_6/R^6$. Постоянная Ван-дер-Ваальса C_6 представлена в виде разложения на неприводимые компоненты, определяющие зависимость от ориентации межатомной оси относительно оси квантования проекций M полного углового момента J . Численные значения неприводимых компонент тензора C_6 рассчитаны для атомов рубидия в одинаковых ридберговских состояниях $|nJM\rangle$ с большими главными квантовыми числами n . Приведены результаты расчетов резонансной энергии взаимодействия двух атомов рубидия в состояниях $|43D_{5/2M}\rangle$, суммарная энергия которых всего на 8 МГц превышает суммарную энергию одного из атомов в состоянии $|45P_{3/2M}\rangle$, а другого – в состоянии $|41F_{7/2M}\rangle$.

Ключевые слова: атом, ридберговские состояния, межатомное взаимодействие, постоянная Ван-дер-Ваальса, фёрстеровский резонанс.

1. Введение

Атомы в ридберговских состояниях являются перспективными кандидатами для выполнения логических операций в квантовых устройствах обработки информации [1–3]. Носителями квантовой информации могут служить связанные состояния, основную часть которых составляют сильно возбужденные ридберговские состояния. Существующие источники лазерного излучения позволяют возбуждать конкретные состояния с заданными квантовыми числами. Эффективность процесса возбуждения и возможности квантового кодирования определяются влиянием межатомного взаимодействия, изменяющим спектр энергии индивидуального атома.

Энергия взаимодействия сдвигает ридберговский уровень энергии, практически полностью подавляя вероятность радиационного перехода. В отсутствие внешних полей энергия взаимодействия атомов А и В в состояниях $|n_A\rangle$ и $|n_B\rangle$ определенной четности на достаточно большом расстоянии R друг от друга ($R > R_{LR}$, где $R_{LR} = 2(\langle n_A|r_A^2|n_A\rangle^{1/2} + \langle n_B|r_B^2|n_B\rangle^{1/2})$ – радиус Ле Руа [4], представляющий собой суммарный линейный размер атомов) описывается формулой Ван-дер-Ваальса $\Delta E_{vdW} = -C_6/R^6$. Постоянная Ван-дер-Ваальса C_6 для S-состояний является скалярной величиной, которая находится из общей формулы теории возмущений второго порядка по оператору дипольного межатомного взаимодействия и может быть представлена в виде ряда по полному набору состояний дискретного спектра и интеграла по состояниям непрерывного спектра двухатомной системы [5]:

$$C_6(n_A S; n_B S) = 6 \sum_{n_1, n_2} \frac{|\langle n_1 P | \hat{d}_z^A | n_A S \rangle|^2 |\langle n_2 P | \hat{d}_z^B | n_B S \rangle|^2}{\omega_{n_1}^A + \omega_{n_2}^B}, \quad (1)$$

где $\hat{d}_z^{A(B)}$ – оператор электрического дипольного момента;

$$\omega_{n_{1(2)}}^{A(B)} = \frac{E_{n_{1(2)}P}^{A(B)} - E_{n_{A(B)}S}^{A(B)}}{\hbar}$$

– частота дипольного перехода между состояниями атома А(В). Основной вклад в сумму ряда в (1) дают ближайшие по энергии к состояниям $|n_{A(B)}S\rangle$ состояния $|n_{1(2)}P\rangle$. Поэтому ряд достаточно быстро сходится, причем его сходимости улучшается с ростом главных квантовых чисел состояний $|n_{A(B)}S\rangle$, так что при расчете суммы достаточно учесть лишь несколько слагаемых, соответствующих состояниям $|n_{1(2)}P\rangle$ с энергиями как большими, так и меньшими энергии $E_{n_{A(B)}S}^{A(B)}$. С увеличением главных квантовых чисел ридберговских состояний $|n_A\rangle$ и $|n_B\rangle$ матричные элементы в числителе дроби в правой части выражения (1) растут пропорционально квадратам $n_A^2 (n_B^2)$. При этом частоты переходов уменьшаются: $\omega_{n_1}^A \propto 1/n_A^3$, $\omega_{n_2}^B \propto 1/n_B^3$. В результате абсолютная величина константы C_6 стремительно возрастает. В частности, для одинаковых атомов в одинаковых состояниях ($n_A = n_B = n$) $|C_6| \propto n^{11}$.

Ридберговские состояния $|n_A\rangle$ и $|n_B\rangle$ могут иметь ненулевые орбитальные, $I_{A(B)} \neq 0$, и полные, $J_{A(B)} \neq 0$, угловые моменты, направления которых (определяемые направлением оси квантования и проекциями $M_{A(B)}$ полных угловых моментов) в общем случае могут не совпадать с направлением межатомной оси, задаваемой радиусом-вектором R и соответствующим единичным вектором $n = R/R$. В этом случае постоянная Ван-дер-Ваальса зависит не только от магнитных квантовых чисел связанных состояний атомов, но и от взаимной ориентации осей (от угла θ между направлением оси квантования, задаваемым

А.А.Каменский, С.Н.Мохненко, В.Д.Овсянников. Воронежский государственный университет, Россия, 394006 Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: san40@bk.ru

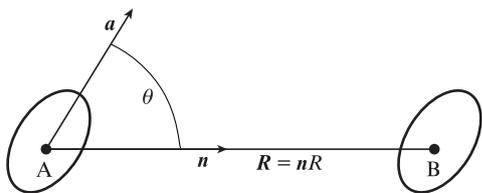


Рис.1. Ридберговские атомы А и В в идентичных состояниях, удаленные друг от друга на расстояние $R = nR$. Единичный вектор \mathbf{a} вдоль оси квантования проекций полного углового момента $\mathbf{J}_{A(B)}$ образует угол θ с единичным вектором \mathbf{n} , направленным от атома А к атому В.

единичным вектором \mathbf{a} , и радиусом-вектором \mathbf{R} ; рис.1). Эти зависимости определяются в общем случае пятью неприводимыми частями тензора C_6 (см. ниже разд.4).

В разд.2 приведены явные выражения для оператора взаимодействия атомов на больших расстояниях ($R > R_{LR}$). Выписаны формулы для энергии взаимодействия в первом и втором порядках теории возмущений и определены слагаемые асимптотических (по параметру $R_{LR}/R \ll 1$) рядов, описывающие главный вклад в энергию.

В разд.3 представлены общие формулы для зависимости постоянной Ван-дер-Ваальса от направлений радиус-вектора $\mathbf{R} = nR$. Даны выражения для неприводимых компонент тензора C_6 в виде комбинаций двухатомных радиальных матричных элементов операторов дипольных моментов. Найден асимптотические формулы для приближенных оценок компонент тензора C_6 для ридберговских атомов в одинаковых состояниях.

В разд.4 с помощью теории возмущений второго порядка для близко лежащих уровней получены общие формулы для зависимости энергии взаимодействия атомов в состояниях, имеющих близкие по энергии дипольно-связанные двухатомные состояния. Всюду, если не оговорено, используется атомная система единиц: $e = m = \hbar = 1$.

2. Теория возмущений для дальнедействующего взаимодействия атомов в невырожденных состояниях

2.1. Оператор асимптотического взаимодействия атомов

Оператор электростатического взаимодействия $\hat{V}_{AB}(\mathbf{R})$ между двумя нейтральными атомами А и В на больших расстояниях ($R > R_{LR}$) можно представить в виде асимптотического ряда операторов взаимодействия $\hat{V}_{L_A L_B}(\mathbf{R})$ между 2^L -польными электрическими моментами

$$\hat{Q}_{\lambda\mu}^{A(B)} = \sum_{i=1}^{Z_{A(B)}} r_{A(B)i}^{\lambda} C_{\lambda\mu}(n_{A(B)i}), \tag{2}$$

которые учитывают вклад каждого из $Z_A(Z_B)$ электронов, описываемого его радиусом-вектором $r_{A(B)i} = r_{A(B)i} n_{A(B)i}$ ($n_{A(B)i}$ – единичный вектор, направленный от ядра атома А(В) к i -му электрону):

$$\hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) = \sum_{L_A=1}^{\infty} \sum_{L_B=1}^{\infty} \hat{V}_{L_A L_B}(\mathbf{R}). \tag{3}$$

Отдельное слагаемое этой суммы представляет собой оператор взаимодействия 2^{L_A} -польного и 2^{L_B} -польного электрических моментов атомов А и В:

$$\hat{V}_{L_A L_B}(\mathbf{R}) = \frac{(-1)^{L_B}}{R^{L+1}} \sqrt{\frac{(2L)!}{(2L_A)!(2L_B)!}} \times (C_L(\mathbf{n})\{\hat{Q}_{L_A}^A \otimes \hat{Q}_{L_B}^B\}_L), \quad L = L_A + L_B. \tag{4}$$

Здесь используются общепринятые обозначения квантовой теории углового момента для скалярных и тензорных произведений [6]; $C_{L\mu}(\mathbf{n}) = \sqrt{4\pi/(2L+1)} Y_{L\mu}(\mathbf{n})$ – модифицированная сферическая функция, определяющая зависимость взаимодействия 2^{L_A} -польного и 2^{L_B} -польного моментов от угловых переменных вектора $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ (рис.1); $Y_{L\mu}(\mathbf{n})$ – сферическая функция. Первый член двукратного ряда (3) $\hat{V}_{11}(\mathbf{R})$ определяет в первом порядке теории возмущений диполь-дипольное взаимодействие атомов в вырожденных двухатомных состояниях и взаимодействие Ван-дер-Ваальса во втором порядке для атомов в невырожденных двухатомных состояниях.

В конечном счете зависимость от ориентации вектора \mathbf{R} преобразуется в зависимость от угла $\theta = \cos^{-1}(\mathbf{n}\mathbf{a})$ между вектором \mathbf{n} и единичным вектором \mathbf{a} (рис.1). Выражение для оператора взаимодействия (4) представляется наиболее удобным, поскольку все переменные «внешнего» вектора \mathbf{R} содержатся в тензоре $C_L(\mathbf{n})/R^{L+1}$, отделенном от «внутренних» переменных взаимодействующих атомов, сосредоточенных в тензоре $\{\hat{Q}_{L_A}^A \otimes \hat{Q}_{L_B}^B\}_L$. Компоненты этих тензоров появляются в явном виде в матричных элементах оператора $\hat{V}_{L_A L_B}(\mathbf{R})$ в соответствии с правилами отбора для угловых моментов.

Оператор диполь-дипольного взаимодействия можно выразить через электродипольные операторы $\hat{Q}_1^{A(B)} \equiv \hat{d}^{A(B)}$ двумя способами:

$$\hat{V}_{11}(\mathbf{R}) = \begin{cases} -\frac{\sqrt{6}}{R^3} (C_2(\mathbf{n})\{\hat{d}^A \otimes \hat{d}^B\}_2), \\ \frac{(\hat{d}^A \hat{d}^B) - 3(\hat{d}^A \mathbf{n})(\hat{d}^B \mathbf{n})}{R^3}. \end{cases} \tag{5}$$

Первое выражение больше подходит для практических расчетов. Зависимость от ориентации вектора $\mathbf{R} = R\mathbf{n}$, распределенная по многочисленным компонентам скалярных произведений во втором выражении, требует трудоемких расчетов различных дипольных матричных элементов уже в первом порядке теории возмущений, делая расчеты энергии во втором и более высоких порядках чрезвычайно громоздкими. Напротив, первое выражение удобно использовать в высоких порядках теории возмущений, поскольку зависимость от \mathbf{n} здесь сосредоточена в единственном множителе $C_2(\mathbf{n})$.

В первом порядке теории возмущений диполь-дипольное взаимодействие может давать вклад в сдвиг энергетических уровней в атомах А и В в следующих случаях:

- 1) если состояния взаимодействующих атомов представляют суперпозиции дипольно-связанных состояний противоположной четности;
- 2) если тождественные атомы А и В находятся в различных состояниях, между которыми разрешен дипольный переход.

Для одинаковых атомов в идентичных состояниях определенной четности вклад диполь-дипольного взаимодействия (и всех нечетных взаимодействий – дипольного, октупольного и т. д.) в первом порядке теории возмущений по $\hat{V}_{AB}(\mathbf{R})$ равен нулю. В этом случае для состояний с ненулевыми угловыми моментами могут стать важ-

ными взаимодействия четных мультипольных моментов. Кроме того, высшие мультипольные взаимодействия между атомами (квадруполь-квадрупольные и т. д.) должны быть приняты во внимание, для того чтобы контролировать применимость диполь-дипольного приближения в высших порядках теории возмущений.

2.2. Первый порядок теории возмущений для асимптотического взаимодействия двух ридберговских атомов

Для определения энергии взаимодействия в системе двух высоковозбужденных ридберговских атомов в первом порядке теории возмущений по межатомному взаимодействию достаточно вычислить матричный элемент оператора (3). Пусть волновая функция $\langle r_A, r_B | AB \rangle$ (в обозначениях Дирака) определяет состояние изолированной системы двух не взаимодействующих атомов А и В ($\langle r_A, r_B | AB \rangle = \langle r_A | A \rangle \langle r_B | B \rangle$) в их стационарных состояниях ($\langle r_{A(B)} | A(B) \rangle$) с главными квантовыми числами $n_{A(B)}$, ненулевыми угловыми моментами $l_{A(B)} \geq 1$, а также магнитными квантовыми числами $m_{A(B)}$ ($|A(B)\rangle = |n_{A(B)} l_{A(B)} m_{A(B)}\rangle$). Тогда энергия взаимодействия первого порядка $\Delta E_{AB}^{(1)} = \langle AB | \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) | AB \rangle$ определяется суммарным вкладом четных электрических мультипольных моментов $Q_{2L} = C_{102L0}^{10} \times \langle nl | r^{2L} | nl \rangle$ (матричные элементы с нечетными моментами равны нулю в состояниях определенной четности):

$$\Delta E_{AB}^{(1)}(\mathbf{R}) = \sum_{L_A=1}^{L_A} \sum_{L_B=1}^{L_B} C_{L_A m_A 2L_A 0}^{L_A m_A} C_{L_B m_B 2L_B 0}^{L_B m_B} \times \frac{(2L)! Q_{2L_A}^A Q_{2L_B}^B}{(2L_A)!(2L_B)! R^{2L+1}} P_{2L}(\mathbf{na}). \quad (6)$$

Здесь $L = L_A + L_B$, как и в уравнении (4), и использованы общепринятые обозначения для коэффициентов Клебша–Гордана $C_{\alpha\beta\gamma}^{\alpha'\beta'\gamma'}$ и полиномов Лежандра $P_{2L}(\cos\theta) = C_{2L0}(\theta, \varphi)$. Очевидно, что основной вклад в энергию взаимодействия первого порядка (6) дает слагаемое низшего не исчезающего порядка по $1/R$, определяемое электрическими квадрупольными моментами $Q_2^{A(B)}$. Следующий член, описывающий взаимодействие моментов $Q_2^{A(B)}$ и $Q_4^{A(B)}$, является величиной порядка n^4/R^2 от квадруполь-квадрупольного слагаемого. Это отношение, эквивалентное отношению среднеквадратичного радиуса орбиты ридберговского электрона $\langle nr^2 | n \rangle \propto n^4$ и квадрата расстояния R между атомами, является достаточно малым в области применимости дальнего приближения (3), (4) для взаимодействия на расстоянии $R > R_{LR} \approx 5n^2$. Таким образом, главный вклад в энергию первого порядка (6) дает слагаемое с $2L_A = 2L_B = 2$, которое пропорционально R^{-5} . В правой части (6) число слагаемых $N_{AB} = l_{A(B)}$, поэтому энергия (6) обращается в нуль ($N_{AB} = 0$), если один из атомов находится в nS -состоянии ($l_{A(B)} = 0$). Когда оба атома находятся в nP -состояниях, $N_{AB} = 1$ и в правой части (6) остается только квадруполь-квадрупольное слагаемое, оценка которого может быть выполнена по формуле $\Delta E_{AB}^{(1)} \propto n^8/R^5$. Для $n = 100$ условие применимости дальнего приближения выполняется при $R > R_{LR} \approx 5 \times 10^4$ а.е. ≈ 2.6 мкм. На таком расстоянии $\Delta E_{AB}^{(1)} < 1$ ГГц. Однако сдвиг (6) будет нулевым в узлах полинома $P_4(\mathbf{na})$ при углах θ между векторами \mathbf{n} и \mathbf{a} , равных 30.6° , 70.1° , 109.9° и 149.4° . Энергия $\Delta E_{AB}^{(1)}$ обращается в нуль и после усреднения по ориентациям радиу-

са-вектора \mathbf{R} или орбитального момента $l_{A(B)}$ (при усреднении по магнитным квантовым числам $m_{A(B)}$ атома А(В)).

Состояния с достаточно большими абсолютными значениями магнитных квантовых чисел $m_{A(B)}$ и, следовательно, с большими угловыми моментами ($l_{A(B)} \geq |m_{A(B)}| \geq 5$) эквивалентны вырожденным состояниям атомов водорода. Эти состояния не имеют определенной четности и обладают как четными, так и нечетными постоянными электрическими мультипольными моментами [7], которые могут также давать ненулевой вклад в сумму (6).

2.3. Второй порядок теории возмущений для асимптотического взаимодействия атомов в невырожденных состояниях

Во втором порядке теории возмущений сдвиг энергии двухатомного состояния

$$\Delta E_{AB}^{(2)}(\mathbf{R}) = -\langle AB | \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) G'_{AB}(r_A, r_B; r'_A, r'_B) \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) | AB \rangle$$

определяется матричным элементом с двумя операторами дисперсионного взаимодействия (3) и редуцированной двухатомной функцией Грина, которая включает в себя суммы по связанным состояниям спектра и интегралы по состояниям непрерывного спектра взаимодействующих атомов:

$$G'_{AB}(r_A, r_B; r'_A, r'_B) = \sum_{n_1, n_2} \frac{\langle r_A | n_1 \rangle \langle n_1 | r'_A \rangle \langle r_B | n_2 \rangle \langle n_2 | r'_B \rangle}{E_{n_1} + E_{n_2} - E_A - E_B - i0}. \quad (7)$$

Суммирование выполняется по полному базису собственных векторов $|n_i\rangle \equiv |n_i l_i J_i M_i\rangle$ ($i = 1, 2$) гамильтониана не взаимодействующих атомов $\hat{H}_{AB} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$, за исключением собственного вектора $\langle r_A, r_B | AB \rangle$, отвечающего собственному значению $E_A + E_B = E_{AB}$ полной энергии бесконечно удаленных друг от друга атомов (этому соответствует штрих у знака суммы). Существуют многочисленные методы расчета матричных элементов высших порядков с двухатомными функциями Грина, основанные на разделении бесконечного суммирования для атома А и для атома В. С этой целью двухатомные функции могут быть записаны в виде свертки мнимых частей комплексных энергий одноатомных функций Грина [8, 9] с использованием штурмовского представления последней [10]. Применение базиса орбиталей лагерровского типа оказалось наиболее эффективным при расчете высших порядков взаимодействия Ван-дер-Ваальса для основного состояния атомов водорода [11]. Для двухатомной функции Грина с суммарной энергией двух ридберговских состояний представление в виде разложения по собственным состояниям не взаимодействующих атомов (7) оказывается наиболее удобным, поскольку основной вклад в двукратную сумму обеспечивают ближайšie по энергии к состоянию $\langle r_A, r_B | AB \rangle$ слагаемые. На практике от шести до восьми слагаемых из каждой суммы с E_{n_1} (E_{n_2}) меньше и больше E_A (E_B) обеспечивают точность определения матричных элементов по меньшей мере с пятью десятичными знаками.

Очевидно, что $\Delta E_{AB}^{(2)} \neq 0$ независимо от значений угловых моментов $l_{A(B)}$, поскольку функция Грина содержит все состояния и допускает произвольные мультипольные переходы второго порядка между состояниями в соответствии с законом сохранения четности. Следовательно, поправка к энергии второго порядка включает в

себя бесконечный ряд членов, возникающих при разложении по степеням $1/R$ оператора взаимодействия (3) [11]:

$$\Delta E_{AB}^{(2)}(\mathbf{R}) = - \sum_{q=0}^{\infty} \frac{C_{6+2q}^{(2)}(\mathbf{n})}{R^{6+2q}}. \quad (8)$$

Здесь бесконечная сумма учитывает все виртуальные мультипольные моменты атомов А и В в операторах $\hat{V}_{LA, LB}(\mathbf{R})$ – от $L_{A(B)} = 1$ вплоть до бесконечности. Сдвиг $\Delta E_{AB}^{(2)}(\mathbf{R})$ во втором порядке теории возмущений разлагается в ряд по четным степеням параметра $1/R$. Коэффициенты $C_{6+2q}^{(2)}(\mathbf{n})$ зависят от ориентации межатомной оси \mathbf{n} . Главный вклад в $\Delta E_{AB}^{(2)}(\mathbf{R})$ дает слагаемое низшего порядка по $1/R$, так что $\Delta E_{AB}^{(2)}(\mathbf{R}) \approx -C_6^{(2)}(\mathbf{n})/R^6$, где постоянная Ван-дер-Ваальса $C_6^{(2)}(\mathbf{n})$ описывает взаимодействие второго порядка виртуальных электрических дипольных моментов атомов А и В. Из общего соотношения $|C_{6+2(q+q')}/C_{6+2q}^{(2)}| \propto n^{4q'}$ ($q' = 0, 1, 2, \dots$) между коэффициентами ряда (8) следует неравенство $n^2/R < 1$, определяющее область сходимости ряда (8), которое вполне согласуется с приведенным выше неравенством $R > R_{LR}$.

3. Теория возмущений для асимптотического взаимодействия ридберговских атомов в состояниях с близкими значениями энергии

Если условие применимости теории возмущений $|\Delta E_{vdw}/\delta| \ll 1$ не выполняется для разности $\delta = E_2 - E_1$ энергий в выражении для двухатомной функции Грина (7) $E_1 \equiv E_{AB} = E_A + E_B = 2E_n$ начального двухатомного состояния $\langle r_1, r_2 | 1 \rangle = \langle r_1, r_2 | AB \rangle = \langle r_1 | n \rangle \langle r_2 | n \rangle$ и $E_2 \equiv E_{m_1 n_2} = E_{m_1} + E_{n_2}$ промежуточного состояния $\langle r_1, r_2 | 2 \rangle = \langle r_1 | n_1 \rangle \langle r_2 | n_2 \rangle$, то следует использовать теорию возмущений для близких уровней. Для одинаковых состояний взаимодействующих атомов, $|A\rangle = |B\rangle = |nJM\rangle$, в двухатомном состоянии $|1\rangle$ одноатомные состояния $\langle r_1 | n_1 l_1 J_1 \rangle$ в близком по энергии двухатомном состоянии $\langle r_1, r_2 | 2 \rangle = \langle r_1 | n_1 l_1 J_1 \rangle \langle r_2 | n_2 l_2 J_2 \rangle$ должны быть различными. Перестановка индивидуальных состояний атомов соответствует третьему близкому состоянию $\langle r_2, r_1 | 3 \rangle = \langle r_2 | n_1 l_1 J_1 \rangle \langle r_1 | n_2 l_2 J_2 \rangle$, эквивалентному по энергии состоянию $\langle r_1, r_2 | 2 \rangle$, которое также присутствует в разложении функции Грина (7). Следовательно, подпространство близких состояний включает в себя по крайней мере три различных двухатомных состояния – $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$, причем последние два – с одинаковыми энергиями, $E_3 = E_2 = E_{m_1} + E_{n_2}$. Состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ могут быть объединены в пару альтернативных резонансных состояний, $|\pm\rangle = (|2\rangle \pm |3\rangle)/\sqrt{2}$. Однако состояние $|- \rangle$ не взаимодействует с начальным состоянием $|1\rangle$ («темное» состояние) и не дает вклада в резонансное увеличение C_6 . Поэтому наиболее удобен анализ близких уровней, состоящий из трех векторов – $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$. Векторы $|2\rangle$ и $|3\rangle$ содержат сумму состояний со всеми возможными магнитными квантовыми числами M , следовательно в расчетах матричных элементов оператора (3)

$$W_{12}^{(1)} = W_{21}^{(1)} = W_{13}^{(1)} = W_{31}^{(1)}, \quad W_{22}^{(2)} = W_{33}^{(2)}, \quad W_{23}^{(2)} = W_{32}^{(2)} \quad (9)$$

следует суммировать по всем дипольно-связанным с состоянием $|1\rangle$ зеемановским подуровням, как и в полном наборе состояний для функции Грина (7). В этом случае энергия взаимодействия ΔE между ридберговскими атомами может быть определена в произвольном порядке те-

ории возмущений по взаимодействию (3) из решения уравнения

$$\det \| W_{ij} + (\varepsilon_i - \Delta E) \delta_{ij} \| = 0, \quad (10)$$

которое эквивалентно процедуре диагонализации матрицы 3×3 (здесь δ_{ij} – символ Кронекера) с элементами

$$W_{ij} = \langle i | \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) \{ 1 + G_{\bar{E}}' [\hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) - \Delta E] \}^{-1} | j \rangle, \quad (11)$$

где $i, j = 1, 2, 3$ соответствуют близким состояниям, выделенным из двукратного ряда (7) в подпространство трех векторов. Индуцированный взаимодействием сдвиг $\Delta E = E - \bar{E}$ относится к энергии функции Грина, в качестве которой удобно выбрать $\bar{E} = E_1$. Тогда сдвиги $\varepsilon_i = E_i - \bar{E}$ в уравнении (10) ($\varepsilon_1 = 0$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$) определяют три решения $\Delta E_i = \varepsilon_i$ кубического уравнения для бесконечно удаленных атомов (при $R \rightarrow \infty$, когда матричные элементы W_{ij} стремятся к нулю). Используя разложение (3) оператора взаимодействия $\hat{V}_{AB}(\mathbf{R})$ по степеням $1/R$, можно для каждого слагаемого рядов теории возмущений

$$W_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} W_{ij}^{(k)}, \quad \Delta E = \sum_{k=1}^{\infty} E^{(k)} \quad (12)$$

получить для матричных элементов и энергии в (11) соответствующие разложения по степеням параметра $1/R$. При этом в первом порядке ($k = 1$) мы имеем сумму конечного числа членов, которые описывают только разрешенные переходы между начальным и конечным состояниями атомов А и В, аналогично сумме для энергии первого порядка (6) для изолированного состояния $|AB\rangle$:

$$W_{ij}^{(1)} = \langle i | \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) | j \rangle = \sum_{q=q_1}^{L_{\Sigma}+1} \frac{w_{ij}^{(1)}(q, \mathbf{n})}{R^q}, \quad (13)$$

где $L_{\Sigma} = l_A(i) + l_A(j) + l_B(i) + l_B(j)$ – сумма угловых моментов обоих атомов в их начальном (i) и конечном (j) состояниях ($i, j = 1, 2, 3$). Начальное значение степени q_1 также зависит от угловых моментов двухатомных состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$. Если эти состояния являются дипольно-связанными для обоих атомов ($\Delta l_{A(B)} = |l_{A(B)}(i) - l_{A(B)}(j)| = 1$), то суммирование для недиагонального матричного элемента (13) начинается с $q_1 = 3$. Если состояния являются дипольно-связанными только для одного из атомов, а для другого разрешен лишь квадрупольный переход, то $q_1 = 4$; если дипольные переходы запрещены, а квадрупольные переходы разрешены для обоих атомов, тогда суммирование для матричного элемента первого порядка (13) начинается с квадруполь-квадрупольного члена и $q_1 = 5$, как и в разложении для энергии первого порядка (6), определяемой диагональным матричным элементом $W_{ii}^{(1)}$.

Слагаемое второго порядка разложения для матричного элемента в (12) может быть представлено в виде ряда:

$$W_{ij}^{(2)} = - \langle i | \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) G_{\bar{E}}' \hat{V}_{AB}(\mathbf{R}) | j \rangle = \sum_{q=q_2}^{\infty} \frac{w_{ij}^{(2)}(q, \mathbf{n})}{R^q}, \quad (14)$$

который для диагональных матричных элементов $W_{ii}^{(2)}$ содержит четные степени $1/R$, начиная с $q_2 = 6$. Четность и начальное значение степени q_2 для недиагональных матричных элементов $W_{12}^{(2)} = W_{13}^{(2)}$ зависят от соотношения между четностями индивидуальных одноатомных

состояний в начальном ($|1\rangle$) и конечных ($|2\rangle$, $|3\rangle$) двухатомных состояниях. Мы ограничимся наиболее интересным случаем дипольно-связанных близких состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$, $|3\rangle$, позволяющим учитывать только дипольный матричный элемент первого порядка $W_{12}^{(1)} \propto 1/R^3$.

С учетом матричных элементов низших не исчезающих порядков (13) и (14) и тождеств (9) решения секулярного уравнения (10) можно представить в виде

$$\Delta E_{1,2} \equiv \Delta E_{\pm} = W_{11}^{(2)} + \frac{\Delta(\mathbf{R})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2(\mathbf{R}) + 8|W_{12}^{(1)}|^2}, \quad \Delta E_3 = \delta + W_{22}^{(2)} - W_{23}^{(2)}, \quad (15)$$

где $\Delta(\mathbf{R}) = \delta - W_{11}^{(2)} + W_{22}^{(2)} + W_{23}^{(2)}$ – зависящее от межатомного расстояния расщепление энергии близких уровней с учетом их ван-дер-ваальсовского сдвига до второго порядка теории возмущений по $\hat{V}_{AB}(\mathbf{R})$ включительно. Решения $\Delta E_2 = \Delta E_+ = \delta + W_{22}^{(2)} + W_{23}^{(2)}$ и ΔE_3 определяют индуцированное взаимодействием (3), (4) расщепление полностью вырожденных состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ (в предположении, что $W_{12}^{(1)} \equiv 0$ и $\Delta(\mathbf{R}) > 0$). Нужно отметить, что вырождение двухатомных состояний, различающихся перестановкой одноатомных состояний идентичных атомов, следует принимать во внимание в расчетах энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Для $W_{12}^{(1)} \equiv 0$ решение $\Delta E_1 = \Delta E_- = W_{11}^{(2)}$ определяет сдвиг энергии изолированного состояния $\langle r_1, r_2 | 1 \rangle$ (при этом состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ включены в функцию Грина (7)).

Диагональные матричные элементы быстро уменьшаются с ростом межатомного расстояния, как видно из их асимптотических зависимостей $W_{ii}^{(2)} \propto n^{11}/R^6$. Поэтому для больших расстояний ($R > n^3$) основной вклад в $\Delta(\mathbf{R})$ дает независящая от R разность энергий двухатомных состояний δ . В частности, для состояний с $n \approx 50$ и $|\delta| > 100$ МГц, разность $\Delta(\mathbf{R})$ и δ не превышает 10% уже при $R > 10$ мкм. Недиагональный матричный элемент первого порядка $W_{12}^{(1)} \propto n^4/R^3$ тоже быстро уменьшается с ростом R , поэтому в указанной области $R > n^3$ выполняется неравенство $8|W_{12}^{(1)}|^2 \ll |\Delta(\mathbf{R})|^2$ и приближенные решения уравнения (10), описывающие ван-дер-ваальсовские сдвиги двухатомных состояний, можно записать в виде (полагая $\Delta(\mathbf{R}) > 0$)

$$\Delta E_1 \equiv \Delta E_- = W_{11}^{(2)} - \frac{2|W_{12}^{(1)}|^2}{\Delta(\mathbf{R})} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0, \quad (16)$$

$$\Delta E_2 \equiv \Delta E_+ = \delta + W_{22}^{(2)} + W_{23}^{(2)} - \frac{2|W_{12}^{(1)}|^2}{\Delta(\mathbf{R})} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \varepsilon_2 = \delta.$$

Здесь наличие дроби с удвоенным квадратом недиагонального матричного элемента первого порядка $W_{12}^{(1)}$ в числителе обуславливает восстановление в редуцированной функции Грина слагаемых, соответствующих состояниям $|2\rangle$ и $|3\rangle$ и присутствующих в нередуцированной функции Грина при вычислении матричных элементов второго порядка теории возмущений для изолированного состояния $|1\rangle$.

В противоположном случае, $8|W_{12}^{(1)}|^2 \gg |\Delta(\mathbf{R})|^2$, когда расщеплением δ между близкими уровнями можно пренебречь, главный вклад дает второе слагаемое в подкоренном выражении в уравнении (15). При этом два решения имеют вид

$$\Delta E_{\pm} \approx \pm \sqrt{2} |W_{12}^{(1)}| \left[1 + \frac{\Delta^2(\mathbf{R})}{16|W_{12}^{(1)}|^2} \right] + W_{11}^{(2)} + \frac{\Delta(\mathbf{R})}{2}. \quad (17)$$

Этот случай соответствует так называемому резонансу Фёрстера, когда ван-дер-ваальсовская зависимость шестой степени $\Delta E_{vdw} = -C_6/R^6$ может превратиться в зависимость третьей степени $\Delta E_{d-d} = C_3/R^3$, определяемую недиагональным матричным элементом первого порядка $W_{12}^{(1)}$. Поскольку $|W_{12}^{(1)}|$ и $|\Delta(\mathbf{R})|$ по-разному зависят от R , неравенство $8|W_{12}^{(1)}|^2 \gg |\Delta(\mathbf{R})|^2$ нарушается и для малых расстояний, где $|W_{12}^{(1)}|/|\Delta(\mathbf{R})|$ стремится к нулю пропорционально R^3 при $R \rightarrow 0$, и для больших расстояний, где $|W_{12}^{(1)}|/|\Delta(\mathbf{R})|$ стремится к нулю пропорционально R^{-3} при $R \rightarrow \infty$. Поэтому диапазон расстояний R , в котором выполняется соотношение (17), ограничен и сверху и снизу. При этом зависимость матричного элемента от ориентации межатомного вектора \mathbf{R} (от угла θ) может быть представлена в виде

$$W_{12}^{(1)}(R, \theta) = \frac{d^{AB}}{R^3} Z_{J_1, J_2}^{(JM)}(\theta), \quad (18)$$

где $d^{AB} = \langle 1 | \hat{d}^A \hat{d}^B | 2 \rangle$ – приведенный матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия. При расчете множителя $|W_{12}^{(1)}(R, \theta)|^2$ второго слагаемого в подкоренном выражении в (15) выполнено суммирование по магнитным квантовым числам M_1, M_2 резонансных двухатомных состояний $|2(3)\rangle = \langle r_{A(B)} | n_1 l_1 J_1 M_1 \rangle \langle r_{B(A)} | n_2 l_2 J_2 M_2 \rangle$. Выражения (17) и (18) делают очевидным существование диполь-дипольного (Фёрстеровского) типа зависимости сдвига энергии от расстояния

$$\Delta E_{\pm} = \pm \frac{C_3(M, \theta)}{R^3} \quad (19)$$

в некоторой области межатомных расстояний $R_{LR} < R < R_F$, ограниченной сверху радиусом Фёрстера. Эта область может быть расширена до бесконечности в случае точного резонанса ($\delta = 0$), когда уравнения (17), (18) и соответствующее условие $8|W_{12}^{(1)}|^2 \gg |\Delta(\mathbf{R})|^2$ остаются справедливыми вплоть до $R \rightarrow \infty$. Именно поэтому для достижения резонансной зависимости от расстояния (19) были использованы различные методы уменьшения абсолютной величины дефекта энергии $|\delta|$ во внешних статических и зависящих от времени монохроматических полях [12, 13]. Зависимость коэффициента $C_3(M, \theta) = \sqrt{2} \times |d^{AB}| Z_{J_1, J_2}^{(JM)}(\theta)$ от магнитного квантового числа M и угла θ содержится в зависимости от M и θ множителя из уравнения (18):

$$Z_{J_1, J_2}^{(JM)}(\theta) = \left\{ \frac{2}{3(2J+1)^2} + \left[\frac{2M}{(2J)_3} \right]^2 \frac{X_1 X_2}{2} (2 - 3 \cos^2 \theta) + \frac{[3M^2 - J(J+1)](Y_1 + Y_2)}{3(2J+1)(2J-1)_5} (1 - 3 \cos^2 \theta) + \left[\frac{3M^2 - J(J+1)}{(2J-1)_5} \right]^2 Y_1 Y_2 (1 - 8 \cos^2 \theta + 9 \cos^4 \theta) \right\}^{1/2}, \quad (20)$$

где $X_{1(2)} = J(J+1) + 2 - J_{1(2)}(J_{1(2)} + 1)$ и $Y_{1(2)} = 3X_{1(2)}(X_{1(2)} - 1) - 8J(J+1)$. В отличие от электростатической энергии двух независимых диполей, сдвиг (19) не исчезает ни при усреднении по ориентациям межатомной оси, ни при усреднении по ориентациям угловых моментов (по маг-

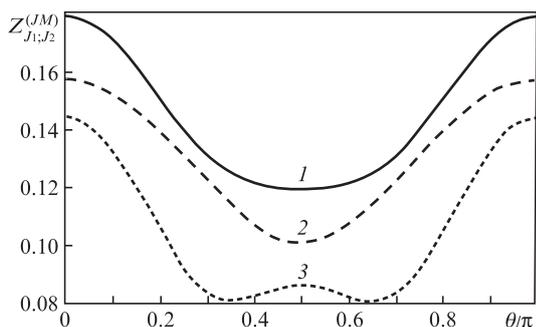


Рис.2. Зависимости от угла $\theta = \arccos(na)$ множителя $Z_{J_1;J_2}^{(JM)}(\theta)$ для резонансного взаимодействия двух атомов в состоянии $|1\rangle = \langle r_1 | nD_{5/2,M} \rangle \langle r_2 | nD_{5/2,M} \rangle$ с магнитными квантовыми числами $M = 1/2$ (1), $3/2$ (2) и $5/2$ (3) в условиях резонанса для двухатомных состояний $|2(3)\rangle = \langle r_1(r_2) | n_1P_{3/2} \rangle \langle r_2(r_1) | n_2F_{7/2} \rangle$.

нитным квантовым числом M). Важно отметить, что суммирование по магнитным квантовым числам состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ было проведено при определении возведенного в квадрат матричного элемента $|W_{12}^{(1)}(R, \theta)|^2$ в подкоренном выражении уравнения (15), т. к. как все зеемановские подуровни резонансных состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ имеют одинаковые энергии и, следовательно, были исключены из полного гильбертова пространства разложения функции Грина (7) и введены в подпространство близких состояний.

Область расстояний R , в которой второе слагаемое подкоренного выражения в уравнении (15) существенно превышает первое, довольно мала. Поэтому зависимость сдвига энергии (15), пропорциональная R^{-3} , имеет место лишь в ограниченной области межатомных расстояний. Зависимость (20) от ориентации межатомной оси существенно отличается от соответствующей зависимости для диполь-дипольного взаимодействия, пропорционального полиному Лежандра $P_2(\cos\theta)$, как это видно из рис.2.

4. Неприводимые компоненты постоянной Ван-дер-Ваальса и зависимость C_6 от ориентации межатомной оси

Каждый коэффициент в разложении (8) зависит от ориентаций полного углового момента (от магнитных квантовых чисел) и межатомной оси. Эти зависимости можно выразить с помощью неприводимых компонент, определяемых только состояниями взаимодействующих частиц. В частности, постоянная Ван-дер-Ваальса для одинаковых атомов в идентичных состояниях, $|n_A l_A J_A M_A\rangle = |n_B l_B J_B M_B\rangle \equiv |nlJM\rangle$, может быть представлена в виде функции от магнитных квантовых чисел и угла θ между единичными векторами межатомной оси \mathbf{n} и оси квантования \mathbf{a} :

$$C_6(\theta) = C_6^{(2)}(\theta) = R_{ss} - \frac{M^2}{12J^2} (3 \cos^2\theta - 2) R_{aa} + \frac{3M^2 - J(J+1)}{2J(2J-1)} (3 \cos^2\theta - 1) R_{sT} + \frac{3}{2} \left[\frac{3M^2 - J(J+1)}{2J(2J-1)} \right]^2 (9 \cos^4\theta - 8 \cos^2\theta + 1) R_{TT}. \quad (21)$$

Неприводимые части R_{ss} , R_{aa} , $R_{sT} = R_{Ts}$, R_{TT} тензора C_6 в этом разложении могут быть представлены в виде линей-

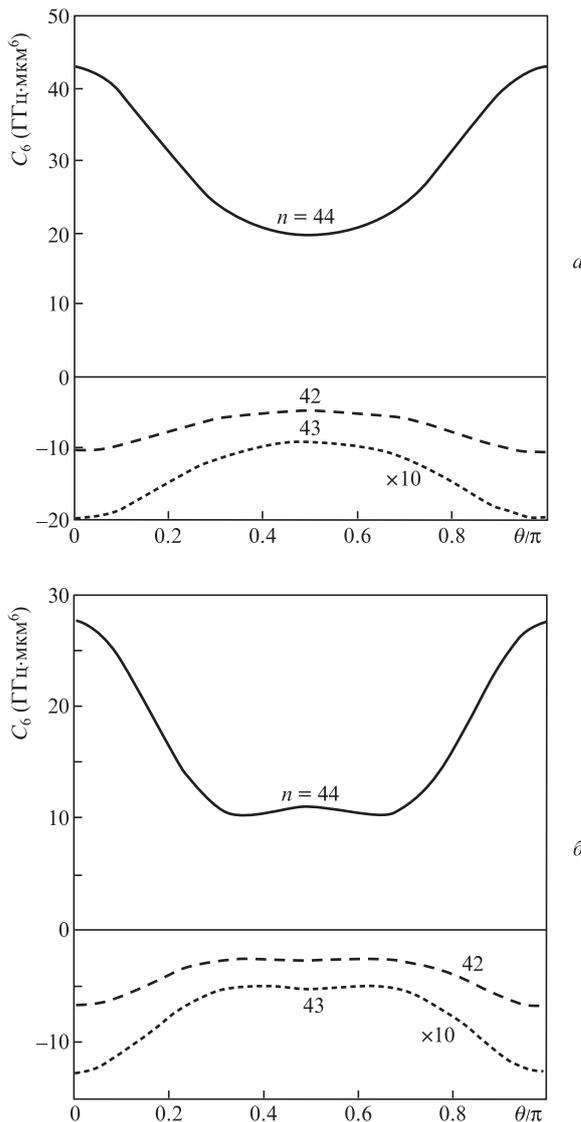


Рис.3. Зависимости от угла θ постоянной Ван-дер-Ваальса C_6 для состояний $nD_{5/2,M}$ с главными квантовыми числами $n = 42, 43$ и 44 и магнитными квантовыми числами $|M| = 1/2$ (а) и $5/2$ (б).

ных комбинаций двухатомных радиальных матричных элементов второго порядка

$$\rho_{l_1 J_1 l_2 J_2} = \langle nlJ | \langle nlJ | r_A r_B g_{l_1 J_1 l_2 J_2} r'_A r'_B | nlJ \rangle | nlJ \rangle,$$

где $g_{l_1 J_1 l_2 J_2}$ – радиальная часть функции Грина (7). Коэффициентами в таких комбинациях являются интегралы по угловым переменным ридберговских электронов.

Для состояний с $J = |M|$ (орбита в плоскости, перпендикулярной оси квантования) перед некоторыми из радиальных матричных элементов в выражении (21) появляется множитель $\sin^2\theta$. В частности, по этой причине вклад в C_6 радиальных матричных элементов $\rho_{l-1, J-1; l-1, J-1}$ и $\rho_{l-1, J-1; l+1, J}$ обращается в нуль при $\theta = 0$ и выражение для C_6 существенно упрощается. Например,

$$C_6|_{J=|M|=1/2, \theta=0} = \frac{2}{81} (2\rho_{l\pm 1, J; l\pm 1, J} + 11\rho_{l+1, J+1; l+1, J+1} + 14\rho_{l\pm 1, J; l+1, J+1}).$$

Результаты численных расчетов постоянных Ван-дер-Ваальса для двухатомных состояний с одинаково возбужденными атомами Rb в состояниях $nD_{5/2, M}$ с $n = 42, 43, 44$ представлены на рис. 3 как функции угла θ для магнитных квантовых чисел $|M| = 1/2$ и $5/2$.

5. Заключение

Дальнейшее дисперсионное взаимодействие идентичных атомов в одинаковых состояниях при наличии близких по энергии дипольно-связанных двухатомных состояний может приводить к переходу от ван-дер-ваальсовского (C_6/R^6) к дипольному (C_3/R^3) типу взаимодействия. Данная закономерность выполняется в области межатомных расстояний, в которой зависящее от расстояния расщепление близких уровней существенно меньше недиагонального матричного элемента диполь-дипольного взаимодействия. Наряду с дипольно-связанными состояниями аналогичным образом могут изменять зависимость от расстояний и мультипольно-связанные состояния, если отстройка их энергии существенно меньше отстройки энергии дипольно-связанных состояний. Проведенные в настоящей работе расчеты показали, что область межатомных расстояний, в которой реализуется дипольный тип взаимодействия, связанный с приближенным соотношением (17), существенно зависит от разности энергий δ . Эту область можно характеризовать радиусом Фёрстера R_F , который стремится к бесконечности при $\delta \rightarrow 0$. В частности, два атома Rb в одинаковых состояниях $43D_{5/2}$ вследствие близости их энергий к энергии атомов в состояниях $45P_{3/2}$ и $41F_{7/2}$ могут взаимодействовать по закону $\Delta E_{d-d} = C_3/R^3$ в области межатомных рас-

стояний от 2 до 10 мкм. При этом энергия взаимодействия существенно зависит от ориентации межатомной оси (от угла θ) относительно оси квантования полных угловых моментов атомов.

Зависимости от направлений межатомной оси постоянной Ван-дер-Ваальса описываются с помощью неприводимых компонент, рассчитанных в одноэлектронном приближении с использованием спектрального разложения двухатомной функции Грина.

Настоящая работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты № 3.1659.2017 и 3.7514.2017) и гранта РФФИ № 14-02-00515а.

1. Walker T.G., Saffman M. *Phys. Rev. A*, **77**, 032723 (2008).
2. Saffman M., Walker T.G., Mølmer K. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 2313 (2010).
3. Browaeys A., Barredo D., Lahaye T. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **49**, 152001 (2016).
4. Le Roy R.J. *Can. J. Phys.*, **52**, 246 (1974).
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974, с. 396).
6. Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. *Квантовая теория углового момента* (Л.: Наука, 1975).
7. Flannery M.R., Vrinceanu D., Ostrovsky V.N. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, S279 (2005).
8. Овсянников В.Д. *Оптика и спектроскопия*, **53**, 600 (1982).
9. Овсянников В.Д. *ЖЭТФ*, **82**, 1749 (1982).
10. Manakov N.L., Ovsiannikov V.D., Rapoport L.P. *Phys. Rep.*, **141**, 319 (1986).
11. Ovsiannikov V.D., Mitroy J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 159 (2006).
12. Ryabtsev I.I., Tretyakov D.B., Beterov I.I., Entin V.M. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 073003 (2010).
13. Tretyakov D.B., Entin V.M., Yakshina E.A., Beterov I.I., Andreeva C., Ryabtsev I.I. *Phys. Rev. A*, **90**, 041403(R) (2014).