arXiv:2305.04136v1 [physics.atom-ph] 6 May 2023

铯和钾里德伯原子之间的长程相互作用

Nolan Samboy
Department of Physical and Biological Sciences, Western New England University, 1215 Wilbraham Road, Springfield, MA 01119（日期：2023年5月9日）

我们研究了处于高激发（$n = 70$）里德伯态的铯原子与钾原子之间的长程二体相互作用。在建立适当对称化的渐近基态后，我们对由标准库仑势展开和原子精细结构组成的相互作用哈密顿量进行对角化，以计算电子势能曲线。我们发现，当两个原子均被激发至 $70s$ 态或 $70p$ 态时，$\Omega = 0+$ 对称性相互作用和$\Omega = 0-$ 对称性相互作用均表现出一个足够深的势阱，能够支持多个束缚能级；相应二聚体态的尺度约为2.25 μm。我们建立了平衡间距 R_e 和解离能 D_e 的 n标度关系，并发现这些关系与涉及铯和铯之间同核相互作用的类似计算结果一致。我们讨论了 ℓ混合的具体影响，以及通过渐近基态的展开系数确定的计算势阱 *via* 的精确组成。最后，我们采用朗道-齐纳处理，证明这些二聚体态相对于预解离是稳定的。

PACS 编号：03.65.Sq, 31.15.xg, 31.50.Df, 32.80.Ee, 34.20.Cf

I. 引言

随着激光冷却和原子囚禁技术的出现，里德伯原子的研究在 20th 世纪后期迎来了复兴，由此带来了许多实验发现和理论预测。里德伯原子具有极端特性（长寿命、大截面、极高的极化率等） [1]，因此对外部电场和磁场以及其他里德伯原子都格外敏感。

在超冷条件下，两个里德伯原子之间的偶极-偶极相互作用不会被热运动掩盖，因此相互作用可以发生在极远距离上 [2, 3]。这些相互作用已在多种研究结果中显现，包括分子共振激发光谱 [4, 5], 、“奇异”分子（ *trilobite* 态 [6,7] 和 宏二聚体 态 [8–11]），以及激发阻塞效应 [12]。所有这些研究都独特地展示了其在量子信息处理中的应用潜力（关于里德伯物理学研究的精彩综述，参见 [13], ，以及较新的 [14], ）。

近几年，里德伯系统研究的重点已转向少体相互作用。例如，已有研究提出了一个里德伯原子与多个基态原子之间的长程相互作用方案 [15–18], ，以及三个里德伯原子之间束缚态的方案 [19–21]。目前，人们也在研究涉及碱土元素的里德伯态，目标是形成原子间距较大的里德伯-里德伯原子对 [22–24], 。这种二聚体中每个原子的内价电子可为探测和操控里德伯系统提供一种新方法。

这里提及的研究成果均涉及同核相互作用；据作者所知——边缘，多种碱金属种类之间的里德伯相互作用尚未得到研究。最近，人们实现了不同基态碱金属种类之间的光缔合（^{39}钾^{85}铯） [25, 26]。原则上，这类技术可以应用于这些原子的里德伯态，以探测共振特征；本文旨在为此类研究提供助力。

我们讨论一种计算两种不同碱金属原子之间长程里德伯相互作用的方法；尽管本文具体讨论涉及铯和钾的计算，但该理论可应用于任何异核碱金属原子组合。这些结果与超冷物理和化学领域的持续研究相关，尤其是“奇异”里德伯二聚体态。请注意：除非另有说明，全文均采用原子单位。

II. 长程相互作用

中性碱金属里德堡原子便于研究，因为可以用半经典玻尔模型（加上量子亏损修正） [1]对其进行良好处理。此外，原子的电中性确保它们处于基态时与环境的相互作用极小 [27, 28], ，而在超冷温度下，原子核的平动运动可以忽略不计 [3, 29]。

当两个相互作用的里德伯原子之间的距离大于 Le-Roy 半径 [30]:

$$R_{LR} = 2\left[\langle n_1\ell_1|r^2|n_1\ell_1\rangle^{1/2} + \langle n_2\ell_2|r^2|n_2\ell_2\rangle^{1/2}\right], \quad (1)$$

这种相互作用被视为“长程”相互作用，两个电子云之间不存在重叠。因此，相互作用的势能可用两个相距很远的电荷分布所产生的势能来描述。对于

里德伯原子而言，每个电荷分布实际上都是一个双粒子系统：一个 +1原子核和一个处于高度激发态的价电子。

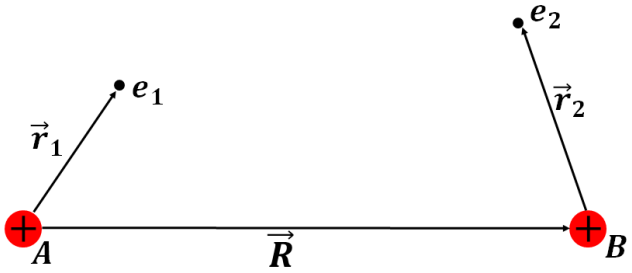

图 1. 两个彼此相距较远的里德堡原子；每个原子都由一个 +1 原子核和一个单独的、高度激发的价电子 e_i构成。这里，原子核间距 R 大于勒罗伊半径（见正文），因此远大于任一电子 r_i 到各自原子核的距离。

图 1 示意性地表示了两个此类相互作用的里德堡原子：电子 1 距原子核A的距离为 r_1 ，电子 2 距原子核 B的距离为 r_2 。在长程情形下，原子核间距 R 远大于 r_1 和 r_2。假设两个原子核固定在空间中（无动能），则相互作用哈密顿量用原子单位制表示为：

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{\rm int} \ , \tag{2}$$

ˆwhere H_i 包含ˆatom i 的动能和势能，而 $V_{\rm int}$ 是两个原子核和两个电子的库仑势能组合，以原子单位表示为：

$$\hat{V}_{\rm int} = \frac{1}{R} - \frac{1}{|\vec{\boldsymbol{R}} + \vec{\boldsymbol{r}}_2|} - \frac{1}{|\vec{\boldsymbol{R}} - \vec{\boldsymbol{r}}_1|} + \frac{1}{|\vec{\boldsymbol{R}} + \vec{\boldsymbol{r}}_2 - \vec{\boldsymbol{r}}_1|} \ . \tag{3}$$

A. 基组态

对于非相对论薛定谔方程，精细结构能级分裂源于二聚体 $\boldsymbol{S}$ 的总自旋角动量与二聚体 $\boldsymbol{L}$的总轨道角动量之间的自旋—轨道耦合。忽略原子核转动时，洪特情形 (c) 是合适的分子基组，其中良好量子数为二聚体 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ 的总角动量，以及其沿核间轴的投影 Ω。

我们采用一种典型方法，假设二聚体波函数是两个原子波函数的乘积。在玻恩-奥本海默近似下，每个原子的波函数仅由其价电子围绕各自原子核 A（B）的量子态描述。在耦合基组表象中，每个原子具有总原子角动量$\vec{\boldsymbol{j}}_i = \vec{\boldsymbol{\ell}}_i + \vec{\boldsymbol{s}}_i$，其中 $\boldsymbol{\ell}_i$ 是原子 i 的轨道角动量， $\vec{\boldsymbol{s}}_i$ 是原子 i的自旋角动量。因此，二聚体波函数表示为：$|1A\rangle \equiv |n_1,\ \ell_1,\ j_1,\ m_{j_1}\rangle_A$ 以及 $|2B\rangle \equiv |n_2,\ \ell_2,\ j_2,\ \Omega{-}m_{j_1}\rangle_B$。这里， n_i 是原子 i的主量子数， ℓ_i 是原子i的轨道角动量量子数， m_{j_i} 是原子 i 的总原子角动量 $\vec{\boldsymbol{j}}_i$ 在核间轴上的投影（为方便起见，选取 z方向）。

对于此处考虑的相互作用，精细结构能量过大，无法应用微扰理论。因此，我们直接对相互作用哈密顿量在 R 的连续取值处进行对角化，以计算电子势能曲线，方法与 [31, 32]中相同。这种方法更成功地解释了实验共振特征 [4]，因为它能更准确地描述电子角动量特征的复杂混合（ℓ-混合）。

为了缩短计算时间，我们利用分子的对称性来构造对称化分子波函数，这与 [9, 10, 31, 32] 中的做法相同。尽管异核二聚体不具有其同核对应物所具有的反演对称性，但总波函数对于电子交换仍保持反对称性。因此，只要满足方程（1），适当对称化的分子波函数可表示为：

$$|1A, 2B; \Omega\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1A\rangle|2B\rangle - |2B\rangle|1A\rangle \right) . \tag{4}$$

对于 $\Omega = 0$，将二聚体沿包含核间轴的平面进行反射，会得到相对于反射算符 $\hat{}\sigma_\nu$ 呈对称或反对称的波函数。此外，这些波函数具有非简并的能量值，因此必须被唯一确定。我们根据 $\hat{}\sigma_\nu$ 对式 (4) 的作用方式来区分这两种情况：

$$|1A, 2B; \Omega = 0^{\pm}\rangle = \left(\frac{1 \pm \hat{\sigma}_\nu}{\sqrt{2}} \right) |1A, 2B; \Omega = 0\rangle \ , \tag{5}$$

其中，$\hat{}\sigma_\nu$ 遵循以下规则 [33, 34]:

$$\hat{\sigma}_\nu |\Lambda\rangle = (-1)^{\Lambda} |-\Lambda\rangle \tag{6}$$

$$\hat{\sigma}_\nu |S, M_S\rangle = (-1)^{S-M_S} |S, -M_S\rangle \, . \tag{7}$$

B. 基组

一般而言，任何由 Ω 定义的基组都由分子态组成，这些分子态对应于与所考虑的里德伯-里德伯渐近能级以及其他邻近态均有显著耦合的渐近态。我们评估相对相互作用强度的方法是

根据它们对所考虑的分子里德伯态的 $C_6 \sim (\langle\phi_1|r|\phi_2\rangle\langle\phi_3|r|\phi_4\rangle)^2/(E_1+E_3)-(E_2+E_4)$（偶极-偶极）和$C_5 \sim \langle\phi_1|r^2|\phi_2\rangle\langle\phi_3|r^2|\phi_4\rangle$（四极-四极）系数的贡献来确定局域渐近态。在这些表达式中，每个 E_i 都是原子 i 处于 ϕ_i 态时的渐近能量，而 $\langle\phi_i|r^k|\phi_j\rangle$ 是原子 i 和 j 之间的径向矩阵元。

如前所述， C_i 系数（微扰理论）不足以恰当地描述本文详细讨论的长程里德伯-里德伯相互作用图景；不过，这种分析确实能够准确判断哪些渐近态会产生强耦合，哪些不会。例如，若考虑 $70^{(\mathrm{K})}s+70^{(\mathrm{Rb})}s$ 里德伯能级，对 C_6 系数贡献最大的来自 $69^{(\mathrm{K})}p+70^{(\mathrm{Rb})}p$ 态（8.89317×10^{14}），而对 C_5 系数贡献最大的来自 $67^{(\mathrm{K})}d+69^{(\mathrm{Rb})}d$ 态（3.8039×10^{15}）和 $68^{(\mathrm{K})}d+70^{(\mathrm{Rb})}d$ 态（2.4682×10^{15}）。作为对比，$71^{(\mathrm{K})}p+71^{(\mathrm{Rb})}p$ 态对 C_6 系数的贡献为 2.51707×10^{9}，而 $72^{(\mathrm{K})}d+72^{(\mathrm{Rb})}d$ 态对 C_5 系数的贡献为3.80343×10^{11}。由于这些态的贡献小了 4 到 5 个数量级，因此未将其纳入基组。

为构建更完备的基组，我们考察所研究的分子里德伯能级附近（$\sim\pm20$ GHz）的渐近态，并在表 I 中发现，两个原子里德伯态之间的偶极强度会随其主量子数相对差值的增大而迅速衰减： $\Delta n\equiv|n_1-n_2|$。注：本表详细列出了铷原子处于 $70s$ 态、钾原子处于 $70s$ 态时跃迁的具体结果，但从任意激发里德伯态出发的跃迁也会呈现类似规律。由于耦合强度急剧下降，我们只考虑附近的渐近能级；这些能级中的两个组成原子的 n_i 值均在范围 $(n-3)\le n_i\le(n+3)$ 内，其中 n 是每个原子激发里德伯态的主量子数（本文所有表列结果中均为$n=70$）。表 II 列出了 $70s+70s$ 渐近态和 $70p+70p$ 渐近态附近的相关分子能级；与这些分子能级对应的适当对称化态构成相应的基组。

C. 相互作用哈密顿量

在玻恩-奥本海默近似下，对相互作用哈密顿量（式（2））进行对角化，可得到一组关于固定核间距 R 的电子能量。在不同的 R 值下，对同一个哈密顿量矩阵进行对角化，即可计算出完整的一组电子能量曲线。

研究里德伯原子长程相互作用的一种便捷方法，是将库仑势能表达式（式（3））按 R [35–37] 的负幂展开为多极展开式；该展开式还可进一步简化

表 I. 铷 $70s$（左）和钾 $70s$（右）的原子跃迁偶极矩阵元。我们标出了每种原子中最大的两个矩阵元，并指出耦合强度会随着 $\Delta n=|n_1-n_2|$ 增大而迅速减小。

铷	钾
$\langle70s\|r\|74p_{3/2}\rangle$ = 94.064	$\langle70s\|r\|74p_{3/2}\rangle$ = 87.093
$\langle70s\|r\|73p_{3/2}\rangle$ = -144.19	$\langle70s\|r\|73p_{3/2}\rangle$ = -134.41
$\langle70s\|r\|72p_{3/2}\rangle$ = 258.08	$\langle70s\|r\|72p_{3/2}\rangle$ = 243.23
$\langle70s\|r\|71p_{3/2}\rangle$ = -639.57	$\langle70s\|r\|71p_{3/2}\rangle$ = -616.30
$\langle70s\|r\|70p_{3/2}\rangle$ = **5081.6**	$\langle70s\|r\|70p_{3/2}\rangle$ = **5353.1**
$\langle70s\|r\|69p_{3/2}\rangle$ = **4807.8**	$\langle70s\|r\|69p_{3/2}\rangle$ = **4810.7**
$\langle70s\|r\|68p_{3/2}\rangle$ = -649.29	$\langle70s\|r\|68p_{3/2}\rangle$ = -696.92
$\langle70s\|r\|67p_{3/2}\rangle$ = 262.07	$\langle70s\|r\|67p_{3/2}\rangle$ = 285.92
$\langle70s\|r\|66p_{3/2}\rangle$ = -144.50	$\langle70s\|r\|66p_{3/2}\rangle$ = -158.83

表 II. 铷和钾之间长程相互作用的基组中包含的分子渐近态：（左）每个原子均激发至 $70s$ 里德伯态；（右）每个原子均激发至 $70p$ 里德伯态。

钾($70s$)-铷($70s$)	钾($70p$)-铷($70p$)
$68^{(\mathrm{K})}d+70^{(\mathrm{Rb})}s$	$67^{(\mathrm{K})}f+71^{(\mathrm{Rb})}p$
$69^{(\mathrm{K})}s+69^{(\mathrm{Rb})}d$	$68^{(\mathrm{K})}f+70^{(\mathrm{Rb})}p$
$68^{(\mathrm{K})}p+71^{(\mathrm{Rb})}p$	$68^{(\mathrm{K})}d+69^{(\mathrm{Rb})}d$
$69^{(\mathrm{K})}p+70^{(\mathrm{Rb})}p$	$69^{(\mathrm{K})}s+70^{(\mathrm{Rb})}d$
$69^{(\mathrm{K})}s+71^{(\mathrm{Rb})}s$	$67^{(\mathrm{K})}d+72^{(\mathrm{Rb})}s$
$70^{(\mathrm{K})}s+70^{(\mathrm{Rb})}s$	$69^{(\mathrm{K})}d+70^{(\mathrm{Rb})}s$
$68^{(\mathrm{K})}d+69^{(\mathrm{Rb})}d$	$68^{(\mathrm{K})}d+71^{(\mathrm{Rb})}s$
	$69^{(\mathrm{K})}p+71^{(\mathrm{Rb})}p$
	$70^{(\mathrm{K})}p+70^{(\mathrm{Rb})}p$
	$69^{(\mathrm{K})}s+72^{(\mathrm{Rb})}s$
	$70^{(\mathrm{K})}s+71^{(\mathrm{Rb})}s$
	$67^{(\mathrm{K})}f+69^{(\mathrm{Rb})}f$
	$68^{(\mathrm{K})}f+68^{(\mathrm{Rb})}f$

如果我们假设 $\vec{\boldsymbol{R}}$ 沿着一条由两个里德伯原子 [38]共用的 z–轴：

$$\hat{V}_{\mathrm{int}}\equiv V_L(R)=\sum_{L=0}^{\infty}(-1)^L\frac{4\pi}{R^{2L+1}(2L+1)}r_1^Lr_2^L \times\sum_{m=-L}^{L}B_{2L}^{L+m}\,Y_L^m(\hat{\boldsymbol{r}}_1)\,Y_L^{-m}(\hat{\boldsymbol{r}}_2)\,. \quad (8)$$

这里， $B_n^k\equiv\frac{n!}{k!(n-k)!}$ 是二项式系数， $Y_L^m(\hat{\boldsymbol{r}}_i)$ 是描述电子角位置的球谐函数，电子 i 相对于其原子核中心的位置为 $\vec{\boldsymbol{r}}_i$， L表示（2^L）多极矩（$L=1$ 表示偶极，$L=2$ 表示四极，等等）， R 是核间距。采用这种展开式的优点是，可以截断表达式，只保留有意义的项，从而显著缩短计算时间。

对角化哈密顿量后，能量展开中每一项的期望值都与 $\frac{\langle r_1^L\rangle\langle r_2^L\rangle}{R^{2L+1}}$ 成正比；对于里德伯原子，每个径向矩阵元都按 $\langle r^L\rangle \sim n^{2L}$[1] 标度变化。因此，偶极-偶极相互作用按 $\sim \frac{n^4}{R^3}$ 标度变化，四极-四极相互作用按 $\sim \frac{n^8}{R^5}$ 标度变化，依此类推。对于本文考虑的核间距，$R \approx n^{5/2}$，因此偶极-偶极耦合强度为 $\sim n^{-7/2}$，四极-四极耦合强度为 $\sim n^{-9/2}$。

通常，偶极-偶极相互作用主导着长程里德伯-里德伯相互作用，但已有研究表明 [32, 39]，四极-四极耦合对相互作用图景也可能具有重要影响。迄今为止，尚未发现八极-八极相互作用与长程里德伯相互作用相关，因此本文不予考虑。根据上述标度关系，这一项比四极-四极项小 n^{-1} 倍，比偶极-偶极项小 n^{-2} 倍。

由于分子基组态是根据对称性考虑（见式 (4)）由原子态线性组合而成，相互作用哈密顿量中的每个矩阵元实际上都是多个相互作用项的组合：

$$\begin{aligned}\langle 1A,2B;\Omega|\hat{H}|3A,4B;\Omega\rangle \sim\\ &\langle 1A,2B|\hat{H}|3A,4B\rangle\\ -&\langle 1A,2B|\hat{H}|4A,3B\rangle\\ -&\langle 2A,1B|\hat{H}|3A;4B\rangle\\ +&\langle 2A,1B|\hat{H}|4A;3B\rangle\ .\end{aligned} \tag{9}$$

对于 $\Omega = 0$ 情形，也应用公式 (5)，从而得到额外项。由于归一化因子随态的定义和对称性考量而变化，因此未在 (9) 中明确列出。不过，计算中包含了归一化因子。在此记号下，$|1A,\ 2B\rangle = |n_1,\ \ell_1,\ j_1,\ m_{j_1}\rangle_A|n_2,\ \ell_2,\ j_2,\ \Omega - m_{j_1}\rangle_B$，依此类推。

任意给定项的解析表达式可在 ma-

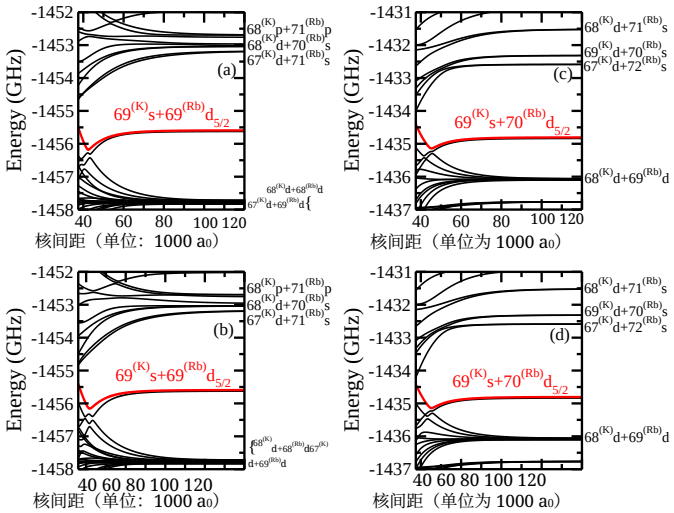

图 2。（在线彩色）一个铷原子与一个被激发到相同态的钾原子之间相互作用对应的长程势能曲线。(a) 图中的曲线对应于 $\Omega = 0^+$ 对称性，两个原子均被激发到 $70s$ 态；(b) 图中的曲线对应于 $\Omega = 0^-$ 对称性，两个原子均被激发到 $70s$ 态；(c) 图中的曲线对应于 $\Omega = 0^+$ 对称性，两个原子均被激发到 $70p$ 态；(d) 图中的曲线对应于 $\Omega = 0^-$ 对称性，两个原子均被激发到 $70p$ 态。我们用红色突出显示势能阱，并标注其各自的渐近态。

trix 元素被发现为：

$$\begin{aligned}&\langle 1A,2B|V_L(R)|3A,4B\rangle =\\ &(-1)^{L-1-\Omega+j_{\rm tot}}\sqrt{\hat{\ell}_1\hat{\ell}_2\hat{\ell}_3\hat{\ell}_4\hat{j}_1\hat{j}_2\hat{j}_3\hat{j}_4}\ \frac{\mathcal{R}^L_{13,A}\,\mathcal{R}^L_{24,B}}{R^{2L+1}}\\ &\times\begin{pmatrix}\ell_1 & L & \ell_3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell_2 & L & \ell_4\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\\ &\times\begin{Bmatrix}j_1 & L & j_3\\ \ell_3 & \frac{1}{2} & \ell_1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}j_2 & L & j_4\\ \ell_4 & \frac{1}{2} & \ell_2\end{Bmatrix}\\ &\times\sum_{m=-L}^{L}B_{2L}^{L+m}\begin{pmatrix}j_1 & L & j_3\\ -m_{j_1} & m & m_{j_3}\end{pmatrix}\\ &\times\begin{pmatrix}j_2 & L & j_4\\ -m_{j_2} & -m & m_{j_4}\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{10}$$

^^ 其中，$j_{\rm tot} = j_1+j_2+j_3+j_4$、$\ell_i = 2\ell_i+1$、$j_i = 2j_i+1$ 和 $\mathcal{R}^L_{ij,Q} = \langle i|r^L|j\rangle_Q$ 是原子Q的径向矩阵元。$(\cdots)$ 表示 Wigner-3j 符号，而 $\{\cdots\}$ 表示 Wigner-6j 符号。

The diagonal elements, *i.e.* $|1A,2B\rangle = |3A,4B\rangle$ are

给出为:

$$\langle 1A, 2B; \Omega|\hat{H}|1A, 2B; \Omega\rangle = \langle 1A, 2B; \Omega|V_L(R)|1A, 2B; \Omega\rangle + E_{1A} + E_{2B}\,, \tag{11}$$

其中 $\langle 1A, 2B;\ \Omega|V_L(R)|1A,\ \ 2B;\ \Omega\rangle$ 由式（9）和（10）给出，而每个 E_{iQ} 都是原子里德伯态 $|n_i,\ \ell_i,\ j_i,\ m_{j_i}\rangle_Q$的渐近能量:

$$E_{iQ} = -\frac{1}{2(n_{iQ} - \delta_{\ell_i Q})}\,. \tag{12}$$

在此表达式中， n_{iQ} 是原子 Q 的主量子数， $\delta_{\ell_i Q}$ 是原子 Q的量子亏损（数值见 [1, 40, 41]）。

III. 相互作用曲线

研究了铷和钾的 $70s$+$70s$与 $70p$+$70p$ 激发所对应的所有可能 Ω对称性后，我们发现，在这两种情况下，Ω $= 0^+$ 和 Ω $= 0^-$ 对称性都会形成能够支持束缚态的势阱。在图 2 中，我们绘出了这四种情况的相互作用能随玻尔半径（a_0）的变化曲线，并以红色标出了形成的势阱；我们还标注了相应势阱的渐近能级。

对于这四个势阱，我们都研究了其标度关系、组成和稳定性。图 3(a) 展示了一个直观示例，其中单独绘出了两原子均激发至 $70s$态时，对应 Ω $= 0^+$ 对称性的势阱。该势阱深度为 ~ 600 MHz，可支持 ~ 630 个束缚振动态。表 IV 列出了四个势阱中最初几个束缚态的振动能量（以势阱底部为基准），以及经典转向点，显示出这些二聚体态的尺寸很大。鉴于这四个势阱的平衡间距 R_e 均介于 41,000 a_0 和 46,000 a_0 （~ 2.25 μ m）之间，这些束缚态十分扩展，符合宏二聚体 的分类。

图 3(a) 的插图显示，势阱最深处可以很好地用谐振势来建模；每个势阱的前几个束缚能级间距基本相等（见表 IV）。使用 mappedFourierGridMethod [42] 分别计算了各势阱的束缚能量及其对应的波函数。

A. 标度关系

针对主量子数 n的不同取值，计算了势阱的解离能 D_e 和平衡间距 R_e。图 3(b) 和 (c) 展示了两个原子均被激发至 $70s$ 时 Ω $= 0^+$ 对称性的结果

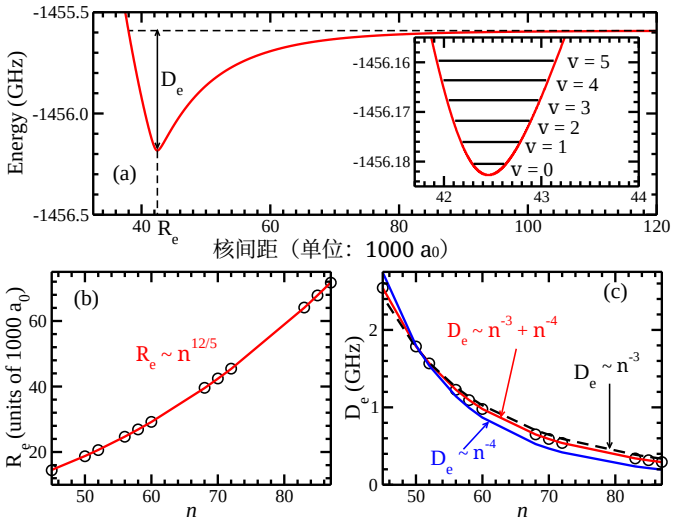

图 3。（在线彩色）(a) 对应于一个钾里德堡原子和一个铷里德堡原子的 Ω $= 0^+$ 对称性相互作用的长程势能曲线；两个原子均被激发至 $70s$ 态。值得注意的是，存在一个深度为 ~ 600 MHz 的势阱（与$69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$ 渐近能级相关），能够容纳许多束缚态。我们明确标出了平衡间距 R_e 和解离能 D_e。插图：势阱最深处的放大图，显示前几个束缚振动态；对应的能量和经典转向点见表 IV。(b) 平衡间距 R_e 随主量子数 n 变化的标度关系：$R_e \sim n^{12/5}$。(c) 解离能 D_e 随主量子数 n 变化的标度关系。图中展示了三种不同结果（见正文）：$D_e \sim n^{-4}$ （蓝色）符合较差， $D_e \sim n^{-3}$ （黑色虚线）符合较好，而 $D_e \sim n^{-3} + n^{-4}$ （红色）符合最佳。

态。在面板 (b) 中，我们看到平衡间距按 $n^{12/5}$ 缩放；在面板 (c) 中，我们给出了对应于 n 缩放的不同取值、用于解离能的不同“最佳拟合”曲线。对于纯偶极-偶极耦合，预计解离能将按照能级之间的能量差缩放（对于里德伯原子为 n^{-3} [1]）。我们看到，这一结果给出了相当好的符合，但结果表明， D_e 实际上按 $\sim n^{-4} + n^{-3}$ 缩放。尽管符合较差，我们也列出了 n^{-4} 的曲线以供完整性参考。在表 III 中，我们给出了图 2 中所确定的全部四个势阱的缩放结果。我们注意到，这里得到的 R_e 和 D_e 的缩放结果与文献 [10] 中给出的同核大分子结果一致。该文还对这些缩放关系进行了详尽推导；我们不在此重复。

表 III. 平衡间距R_e 和解离能 D_e 的 n-标度关系，适用于本文讨论的四个势阱（见图 2）。这两项结果均与先前关于同核大分子的研究一致（见正文）。

阈值能量（势阱）	对称性	R_e 标度	D_e 标度
$69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^+$	$n^{2.4}$ ($n^{12/5}$)	$n^{-3} + n^{-4}$
$69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^-$	$n^{2.4}$ ($n^{12/5}$)	$n^{-3} + n^{-4}$
$69^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^+$	$n^{2.3}$	$n^{-3} + n^{-4}$
$69^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^-$	$n^{2.3}$	$n^{-3} + n^{-4}$

B. 势阱组成与稳定性

由于电子 ℓ混合，每条势能曲线 $U_\lambda(R)$ 都由电子波函数$|\chi_\lambda(R)\rangle$描述，而后者本身是渐近分子波函数 (4) 的叠加：

$$|\chi_\lambda(R)\rangle = \sum_j c_j^{(\lambda)}(R)|j\rangle \ . \qquad (13)$$

混合的具体程度随 R变化，可由对角化后的本征向量——$c_j^{(\lambda)}$ (R)系数——完全描述。 $|j\rangle$ 是相应的对称化基态 $|1A, 2B;\ \Omega\rangle$，定义见前文（4）。作为混合对 R依赖性的示例，图 4(b) 展示了图 3(a) 和图 4(a) 中突出显示的势阱的组成。这条势能曲线对应于 $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$渐近态。

如预期的那样，该势阱主要由 $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$ 态构成。然而，在实际势阱所在的区域，我们还看到正下方的 $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{3/2}$有显著贡献，甚至还有一些更深的 $nd + n'd$态。在图 4(a)中，我们突出标示了与 ℓ-混合最相关的四个态；图 4(b) 则绘出了这些态对应的概率 $|c_j(R)|^2$ 随 R 的变化，以明确描述其对 R的依赖关系。我们注意到，当核间距约为 60,000 a_0时， ℓ-混合的影响便消失了。这一点显而易见： $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$ 态的概率系数趋近于 1，而所有其他系数均趋近于 0。另一个值得注意的现象是，在 $\sim$ 55,000 a_0 与 $\sim$57, 000 a_0 之间， $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$态和 $69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{3/2}$ 态的概率发生了互换。尽管在图 4(a)中可能不太明显，但这两条曲线在这一带似乎确实经历了避免交叉：它们相交时，线形略有偏离。这种交叉与概率的变化相符。

通过曲线之间某种避免交叉形成的势能阱，束缚能的预解离能级可能会令人担忧。一般而言，如果（亚）稳定态与其下方的不稳定态之间存在强耦合，避免交叉可能导致预解离。从

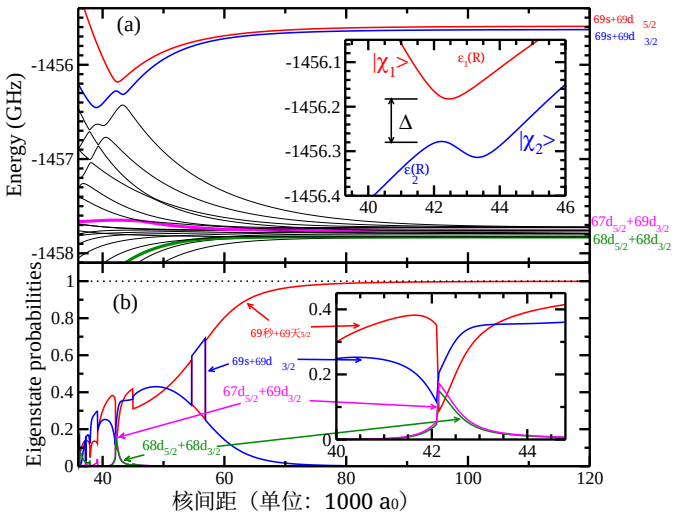

图 4。（在线彩色版）（a）$\Omega = 0^+$ 描述一个钾里德伯原子与一个铷里德堡原子之间相互作用的势能曲线：两个原子均被激发到 $70s$ 态。我们突出显示了对势阱形成贡献最大的电子态所对应的势能曲线（见正文）。插图：避免交叉附近区域的放大图，标示了朗道-齐纳处理的相关特征： Δ是最近接近处绝热能量 ϵ_1 与 ϵ_2 之间的能隙；这些绝热能量对应于避免交叉处的两个绝热态 $|\chi_1\rangle$ 和 $|\chi_2\rangle$。（b）对势阱形成最为重要的电子基态 $|j\rangle$ 的概率 $|c_j(R)|^2$（见正文）。在 $\sim$ 60、000 a_0之后， ℓ-混合可以忽略：对应于 $69^{(\mathrm{K})}s + ^{(\mathrm{Rb})}70d_{5/2}$ 的概率系数趋近于一（见虚线），所有其他概率系数衰减至零。插图：避免交叉附近区域的放大图。所有面板采用相同的标记/配色方案。

图 4(b) 的本征矢量图中，我们可以看到，势阱与位于其下方的曲线之间存在显著耦合。因此，这些势阱的长期稳定性可能会受到损害。

对于不那么复杂的曲线，采用简单的 Landau-Zener [43, 44] 处理方法会更理想。然而，这种方法依赖于对透热 交叉行为的详细了解，包括哪些透热态实际上对应于发生交叉的势能曲线；对于我们所展示的复杂曲线混合，定义这些透热态会变得困难。因此，我们采用 Clark [45],所用的方法，从绝热 P矩阵耦合中获得定义 Landau-Zener 概率的参数。具体而言， P矩阵通过交叉态之间相互作用势的非对角导数定义：

$$P_{12}(R) = \frac{\langle\chi_1|(\partial/\partial R)V(R)|\chi_2\rangle}{(\varepsilon_1(R) - \varepsilon_2(R))} \ . \qquad (14)$$

这里， $\varepsilon_i(R)$ 是态 $|\chi_i\rangle$ 所描述的绝热势能曲线的能量值，而 $V(R)$ 定义为

表 IV. 图 2 中确定的四个势阱中最深束缚能级的能量（从势阱底部起算）、经典转向点（R_1, R_2）以及二聚体寿命 τ（见正文）。

激发里德伯对	阈值能量（势阱）	对称性	v	能量（MHz）	R_1（原子单位）	R_2（原子单位）	τ（秒）
$70^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}s$	$69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^+$	0	2.2240	42 175	42 783	∞
			1	6.6490	42 175	42 784	∞
			2	10.9194	42 095	42 891	∞
			3	15.0636	42 031	42 985	∞
			4	19.0879	41 976	43 070	∞
			5	23.0177	41 926	43 149	∞
			⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
			627	591.9279	37 967	226 597	∞
$70^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}s$	$69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^-$	0	1.7120	41 591	41 983	∞
			1	5.1375	41 456	42 145	∞
			2	8.5053	41 366	42 260	∞
			3	11.8269	41 292	42 360	∞
			4	15.0967	41 232	42 447	∞
			5	18.3146	41 177	42 527	∞
			⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
			608	564.7000	37 067	157 474	∞
$70^{(\mathrm{K})}p + 70^{(\mathrm{Rb})}p$	$69^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^+$	0	1.3422	45 088	45 535	∞
			1	3.9897	44 937	45 718	∞
			2	6.5859	44 834	45 854	∞
			3	9.1309	44 750	45 970	∞
			4	11.6247	44 681	46 073	∞
			5	14.0752	44 620	46 169	∞
			⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
			470	335.6738	40 716	181 441	∞
$70^{(\mathrm{K})}p + 70^{(\mathrm{Rb})}p$	$69^{(\mathrm{K})}s + 70^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$	$\Omega = 0^-$	0	1.3682	45 072	45 512	∞
			1	4.0782	44 921	45 696	∞
			2	6.7330	44 821	45 832	∞
			3	9.3245	44 739	45 947	∞
			4	11.8687	44 670	46 050	∞
			5	14.3575	44 608	46 147	∞
			⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
			473	337.7708	40 746	158 929	∞

式 (8)。随着核间距的变化， P-矩阵的值会在绝热曲线彼此最接近时达到峰值（对应于 $\varepsilon_1(R) - \varepsilon_2(R)$ 取最小值）。Clark 通过将 P-矩阵拟合为洛伦兹函数，证明从电子态 $|\chi_1\rangle$ 非绝热跃迁至电子态 $|\chi_2\rangle$ 的概率 P_{LZ} 为:

$$P_{LZ} = \exp\left(-\frac{2\pi}{v}\frac{\Delta}{8\,P_{\max}}\right), \tag{15}$$

其中， v 是根据分子的束缚能级确定的两个原子核的相对速度， Δ 是两条绝热曲线在最近接近处的能隙，而 $P_{\max}$ 是 P矩阵的峰值。图 4(a)的插图展示了 $|\chi_1\rangle \equiv 69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{5/2}$ 态与 $|\chi_2\rangle \equiv 69^{(\mathrm{K})}s + 69^{(\mathrm{Rb})}d_{3/2}$ 电子态之间避免交叉处的特写；能隙 Δ 也已标出。

由于 P_{LZ} 表示从 $|\chi_1\rangle$ 跃迁到 $|\chi_2\rangle$（从而预解离为两个自由原子）的可能性，因此， $1 - P_{LZ}$ 表示宏二聚体保持在 $|\chi_1\rangle$ 中且不 发生预解离的概率。我们将这一概率与宏二聚体在势阱内完成一次完整振荡所需时间 t 内的指数衰减相匹配: $1 - P_{LZ} = e^{-t/\tau}$，并求得 τ，即二聚体的“寿命”；结果汇总于表 IV 中。

我们的计算表明，所有束缚态的 P_{LZ} 值都接近于零，因此其寿命接近于无穷大。尽管势阱与其下方的态之间存在很强的耦合，但势阱与较低能量曲线之间的能隙过大，无法发生解离。此外，二聚体的振荡速度过慢，不足以引发非绝热跃迁。因此，我们得出结论，这些二聚体在预解离方面是稳定的，其寿命仅受铷原子本身的寿命限制（对于$n = 70$，为$t_{\mathrm{Ryd}} \sim 700\ \mu$s） [46]。

IV. 结论

在本文中，我们研究了铷原子与钾原子之间的长程相互作用，其中两个原子都被激发至高-n 里德伯态。我们探讨了ex-我们探讨了两个原子均被激发至 $70s$ 态和 $70p$ 态时所有可能的Ω对称性。我们的计算表明，由于电子 ℓ混合的影响，描述这些相互作用的势能曲线错综复杂，尤其是在核间距处于40,000 a_0 - 60,000 a_0 范围内时。此外，当两个原子均被激发至$70s$ 态或 $70p$ 态时，$\Omega = 0^+$ 对称性相互作用和$\Omega = 0^-$ 对称性相互作用都会产生能够支持许多束缚态的势阱。我们详细分析了这些势阱，计算了束缚振动态、这些振动态的稳定性以及各种 n-标度关系。

鉴于人们对不同碱金属种类之间光缔合实验的兴趣，这些结果可能有助于进一步开展超冷实验、量子化学计算和/或量子信息研究。此外，或许可以利用 ℓ混合，将其应用于“着装”里德伯态 [47, 48]。

[1] T. Gallagher, *Rydberg Atoms*（剑桥大学出版社，剑桥，英国，1994年）。[2] W. R. Anderson、J. R. Veale 和 T. F. Gallagher，《物理评论快报》**80**，249（1998）。[3] I. Mourachko、D. Comparat、F. de Tomasi、A. Fioretti、P. Nosbaum、V. M. Akulin 和 P. Pillet，《物理评论快报》**80**，253（1998）。[4] S. M. Farooqi、D. Tong、S. Krishnan、J. Stanojevic、Y. P. Zhang、J. R. Ensher、A. S. Estrin、C. Boisseau、R. Cˆot´e、E. E. Eyler 和 P. L. Gould，《物理评论快报》**91**，183002（2003）。[5] K. R. Overstreet、A. Schwettmann、J. Tallant 和 J. P. Shaffer，《物理评论A辑》**76**，011403（2007）。[6] C. H. Greene、A. S. Dickinson 和 H. R. Sadeghpour，《物理评论快报》**85**，2458（2000）。[7] V. Bendowsky、B. Butscher、J. Nipper、J. P. Shaffer、R. L¨ow 和 T. Pfau，《自然》**458**，1005（2009）。[8] C. Boisseau、I. Simbotin 和 R. Cˆot´e，《物理评论快报》**88**，133004（2002）。[9] N. Samboy、J. Stanojevic 和 R. Cˆot´e，《物理评论A辑》**83**，050501（2011）。[10] N. Samboy 和 R. Cˆot´e，《物理学杂志B辑：原子、分子与光物理》**44**，184006（2011）。[11] K. R. Overstreet、A. Schwettmann、J. Tallant、D. Booth 和 J. P. Shaffer，《自然·物理》**5**，581（2009）。[12] M. D. Lukin、M. Fleischhauer、R. Cote、L. M. Duan、D. Jaksch、J. I. Cirac 和 P. Zoller，《物理评论快报》**87**，037901（2001）。[13] M. Saffman、T. G. Walker 和 K. Mølmer，《现代物理评论》**82**，2313（2010）。[14] L. G. Marcassa 和 J. P. Shaffer（学术出版社，2014年），第47–133页。[15] S. T. Rittenhouse、M. Mayle、P. Schmelcher 和 H. R. Sadeghpour，《物理学杂志B辑：原子、分子与光物理》**44**，184005（2011）。[16] S. T. Rittenhouse 和 H. R. Sadeghpour，《物理评论快报》**104**，243002（2010）。[17] I. C. H. Liu 和 J. M. Rost，《欧洲物理学杂志D》**40**，65（2006）。[18] I. C. H. Liu、J. Stanojevic 和 J. M. Rost，《物理评论快报》**102**，173001（2009）。[19] N. Samboy 和 R. Cˆot´e，《物理评论A辑》**87**，032512（2013）。[20] M. Kiffner、W. Li 和 D. Jaksch，《物理评论快报》**111**，233003 2013( )。[21] M. Kiffner、M. Huo、W. Li 和 D. Jaksch，《物理评论A辑》**89**，052717（2014）。[22] C. L. Vaillant、M. P. A. Jones 和 R. M. Potvliege，《物理学B辑：原子、分子与光物理》**45**，135004（2012）。[23] S. Ye、X. Zhang、T. C. Killian、F. B. Dunning、M. Hiller、S. Yoshida、S. Nagele 和 J. Burgd¨orfer，《物理评论A辑》**88**，043430（2013）。[24] F. Camargo、J. D. Whalen、R. Ding、H. R. Sadeghpour、S. Yoshida、J. Burgd¨orfer、F. B. Dunning 和 T. C. Killian，《物理评论A辑》**93**，022702（2016）。[25] J. Banerjee、D. Rahmlow、R. Carollo、M. Bellos、E. E. Eyler、P. L. Gould 和 W. C. Stwalley，《化学物理学杂志》**139**，174316（2013），http://dx.doi.org/10.1063/1.4826653。[26]J. Banerjee、D. Rahmlow、R. Carollo、M. Bellos、E. E. Eyler、P. L. Gould 和 W. C. Stwalley，《化学物理学杂志》**138**，164302（2013），http://dx.doi.org/10.1063/1.4801441。[27] T. Calarco、H. Briegel、D. Jaksch、J. Cirac 和 P. Zoller，《现代光学杂志》**47**，2137（2000）。[28] K. G. H. Vollbrecht、E. Solano 和 J. I. Cirac，《物理评论快报》**93**，220502（2004）。[29] W. R. Anderson、J. R. Veale 和 T. F. Gallagher，《物理评论快报》**80**，249（1998）。[30] R. J. LeRoy，《加拿大物理学杂志》**52**，246（1974）。[31] J. Stanojevic、R. Cˆot´e、D. Tong、S. Farooqi、E. Eyler 和 P. Gould，《欧洲物理学杂志D》**40**，3（2006）。[32] J. Stanojevic、R. Cˆot´e、D. Tong、E. E. Eyler 和 P. L. Gould，《物理评论A辑》**78**，052709（2008）。[33] P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*（牛津大学出版社，纽约州纽约市，2005）。[34] J. Brown 和 A. Carrington, *Rotational Spectroscopy ofDiatomic Molecules*（剑桥大学出版社，剑-

剑桥，英国，2003年）。[35] M. E. Rose，《数学物理学杂志》**37**，215（1958年）。[36] R. J. Buehler 和 J. O. Hirschfelder，《物理评论》**83**，628（1951年）。[37] B. C. Carlson 和 G. S. Rushbrooke，《剑桥哲学学会数学学报》**46**，626（1950年）。[38] P. R. Fontana，《物理评论》**123**，1865（1961年）。[39] A. Schwettmann、J. Crawford、K. R. Overstreet 和 J. P. Shaffer，《物理评论A辑》**74**，020701（2006年）。[40] W. Li、I. Mourachko、M. W. Noel 和 T. F. Gallagher，《物理评论A辑》**67**，052502（2003年）。[41] J. Han、Y. Jamil、D. V. L. Norum、P. J. Tanner 和 T. F. Gallagher，《物理评论A辑》**74**，054502（2006年）。

[42] V. Kokoouline、O. Dulieu、R. Kosloff 和 F. Masnou- Seeu ws，《化学物理学杂志》**110**，9865（1999）。[43] L. Landau 和 E. Lifshitz，*Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory), Third Edition*（培格曼出版社有限公司，牛津，大不列颠，1997）。[44] C. Zener，《伦敦皇家学会学报A辑》**137**，696（1932）。[45] C. W. Clark，《物理学快报》**70A**，295（1979）。[46] I. I. Beterov、I. I. Ryabtsev、D. B. Tretyakov 和 V. M. Entin，《物理评论A辑》**79**，052504（2009）。[47] J. E. Johnson 和 S. L. Rolston，《物理评论A辑》**82**，033412（2010）。[48] S. Helmrich、A. Arias、N. Pehoviak 和 S. Whitlock，《物理学杂志B辑：原子、分子与光物理》**49**，03LT02（2016）。