



Doctoral Thesis

Molecular resonances in the Rydberg-excitation spectrum of an ultracold Cs gas

Author(s):

Saßmannshausen, Heiner

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010797809> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23549

Molecular resonances in the Rydberg-excitation spectrum of an ultracold Cs gas

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

HEINER SARMANNSHAUSEN

MSc ETH Chemistry

born on 18.02.1989

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. F. Merkt, examiner

Prof. Dr. T. Esslinger, co-examiner

Dr. J. Deiglmayr, co-examiner

2016

Abstract

This thesis is devoted to studies of Rydberg states of Cs generated in dense (density $> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) ultracold ($T \approx 40 \text{ } \mu\text{K}$) gas-phase samples by photoexcitation with narrow-bandwidth laser radiation and millimetre waves. The emphasis is on systematic investigations of the interactions of the Rydberg atoms with their environment, be it other Rydberg atoms or ground-state atoms located in their vicinity, or external electric and magnetic fields. These interactions and their effects on the Rydberg atoms are studied by high-resolution spectroscopy and manifest themselves as level shifts, line broadenings and, most importantly, by the appearance of additional lines in the Rydberg-excitation spectrum of Cs that can be attributed to the formation of highly excited Cs_2 molecules. At the positions of these resonances, the ultracold atoms are transferred into bound states by the narrow-bandwidth radiation, in a process known as photoassociation. Metastable molecules are formed, which eventually decay by ionisation, dissociation or the emission of a photon.

Depending on the intensity, the frequency and the temporal shape of the photoexcitation radiation pulses used in the experimental studies, very different families of molecular states could be produced: *i*) Molecular states in which one Cs Rydberg atom is bound to a ground-state Cs atom by the low-energy scattering of the Rydberg electron off the ground-state atom. The contribution made to the understanding of these states in the realm of this thesis was the experimental discovery of the importance of the singlet scattering channels next to the triplet scattering channels. *ii*) Molecular states in which one Cs Rydberg atom interacts with another Cs Rydberg atom through long-range electrostatic interactions. Here, the main contributions made in the realm of this thesis were *ii*a) the experimental discovery of molecular resonances caused by the dipole-quadrupole interaction, which violates the electronic parity of the Rydberg-atom dimer, *ii*b) the unambiguous identification of the contributions of terms as high as the octupole-octupole interaction to the spectral signatures of the Rydberg-atom dimer, and *ii*c) the investigation of diverse dynamical phenomena such as Penning ionisation of the dimer, the aggregation of several Rydberg atoms by intentionally catalysing the excitation process, and the spontaneous ionisation of the entire Rydberg-atom sample induced by the long-range interactions.

A prerequisite to a careful study of interactions between Rydberg atoms is a de-

tailed and accurate characterisation of the properties of the individual non-interacting atoms. The first part of this thesis describes high-resolution spectroscopic experiments, which enabled the determination of the ionisation energy of Cs and the values of the quantum defects of the s, p and d Rydberg series of Cs with unprecedented accuracy. Related experiments also led to a characterisation of the effects of electric and magnetic fields on the spectral properties of the Rydberg atoms (Chapters 2 and 3). A second essential aspect of the studies presented in this thesis is the complete first-principles modelling of the interactions using tools borrowed from molecular physics and spectroscopy, including the calculation of molecular potential curves and the analysis of the angular-momentum coupling schemes.

Millimetre-wave-radiation-induced transitions between Rydberg states of Cs were recorded at a resolution of better than 20 kHz, which enabled the observation of the hyperfine splitting of $ns_{1/2}$ Rydberg states up to $n = 90$. These experiments also enabled the accurate characterisation of stray electric and magnetic fields in the photoexcitation region, and their subsequent compensation to below 1 mV/cm and 2 mG, respectively. Absolute transition frequencies from the $6s_{1/2}$ ground state to $np_{3/2}$ and $np_{1/2}$ Rydberg states were measured to an accuracy of ~ 60 kHz by referencing the frequency of the Rydberg-excitation laser to a frequency comb. Extrapolation of the measured transition frequencies using Rydberg's formula yielded an improved value of $E_1 = hc \cdot 31\,406.467\,732\,5(14) \text{ cm}^{-1}$ for the first ionisation energy of Cs, and improved values of the quantum-defect values of the ns , np , and nd Rydberg series converging to the $\text{Cs}^+(5p)^6(^1S_0) + e^-$ ionisation threshold.

The interactions of the Rydberg atoms with their environment were revealed as additional weak resonances close to $np_{3/2} - 6s_{1/2}$ atomic Rydberg transitions when exciting dense ultracold samples of Cs with intense laser radiation. These resonances are the signature of the long-range interactions between the ultracold Cs atoms and the families of molecular states described above. The interaction of ground-state atoms with Rydberg atoms gave rise to photoassociation resonances which were attributed to the formation of long-range Rydberg molecules. The binding in these molecules is a result of low-energy scattering of the quasi-free Rydberg electron off the ground-state atom. In the experiments, long-range Rydberg molecules correlated to $\text{Cs}(np_{3/2}) + \text{Cs}(6s_{1/2}, F = 3, 4)$ dissociation asymptotes were studied in the range of principal quantum numbers n between 26 and 34 (Chapter 4). The spectra revealed two types of molecular states recently predicted by D. A. Anderson, S. A. Miller, and G. Raithel [Phys. Rev. A **90**, 062518 (2014)]: states bound purely by triplet s-wave scattering with binding energies ranging from 400 MHz at $n = 26$ to 80 MHz at $n = 34$, and states bound by mixed singlet-triplet s-wave scattering with smaller and F -dependent binding energies. The experimental observations were accounted for by an effective Hamiltonian including s-wave scattering pseudopotentials,

the hyperfine interaction of the ground-state atom, and the spin-orbit interaction of the Rydberg atom. To reproduce the measured binding energies in the model, the singlet and triplet scattering lengths of electron-cesium scattering were adjusted to $a_{T,0} = -21.8 \pm 0.2 a_0$ and $a_{S,0} = -3.5 \pm 0.4 a_0$, respectively. The long-range molecules were detected *via* their ionic decay product Cs_2^+ . The lifetime at $n = 33$ was measured as $(0.5 \pm 0.2) \mu\text{s}$, significantly shorter than the lifetime of corresponding molecular resonances in Rb and Sr. Possible decay mechanisms induced by couplings to molecular Rydberg series converging to vibrationally excited states of Cs_2^+ and to Cs^+Cs^- ion-pair states are discussed.

The interactions between two Rydberg atoms were revealed in the observation of resonances attributed to the photoassociation of two ground-state Cs atoms to Rydberg-atom-pair states (also referred to as “macrodimers” in the literature) in two-photon transitions. Two different excitation schemes were applied to study these Rydberg-atom-pair states: one-colour two-photon excitation using a pulse-amplified laser (Chapter 5) and a sequential, resonant two-colour two-photon excitation (Chapter 6). The results of both experiments were accurately reproduced by a potential model based on the determination of the eigenvalues and eigenenergies of a long-range multipole-multipole-interaction Hamiltonian in a large atom-pair basis set.

In the first excitation scheme, resonances correlated to $ns_{1/2}(n+1)s_{1/2}$ (with $n = 22-34$) and $n's_{1/2}n''f_j$ (with $n = 22-32$) dissociation asymptotes were studied at a spectral resolution of 130 MHz (Chapter 5). These resonances revealed dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions in pairs of ultracold Cs Rydberg atoms. The occurrence of both electronic-parity-conserving (*e.g.* dipole-dipole) and electronic-parity-violating (*e.g.* dipole-quadrupole) interactions betrayed the coupling between electronic and nuclear motion in the Rydberg-atom pairs, which is facilitated by the quasi-degeneracy of their rotational levels. “Window” resonances observed on the high-frequency side of $np_{3/2} \leftarrow 6s_{1/2}$ transitions are linked to avoided crossings between potential functions correlated to the $np_{3/2}np_{3/2}$ and higher-lying $n'f_jn''f_j$ pair-dissociation asymptotes. The position of these resonances could be reproduced by the calculations only after inclusion of terms up to the octupole-octupole contribution in the interaction Hamiltonian. Rydberg-atom pairs excited to attractive molecular states were observed to decay *via* Penning ionisation within $1 \mu\text{s}$. The Penning-ionisation process was studied with delayed pulsed field ionisation and was accounted for by a model treating the motion of the Rydberg atoms, which is governed by the long-range potentials, classically.

Using a sequential, resonant two-colour excitation, the resolution of the spectra of the interacting Rydberg-atom-pair states was improved to ~ 3 MHz (Chapter 6). The experiment relied on the resonant excitation of a few ground-state atoms to Rydberg states, which subsequently acted as seed atoms for further excitation and thus

“facilitated” the off-resonant Rydberg excitation of additional atoms in their vicinity. The increased resolution and the possibility to excite the two Rydberg atoms to states of opposite parity (using a two-photon transition for one atom and a one-photon transition for the other) led to the observation of resonances linked to long-range potential wells correlated to $np_{3/2}(n+1)s_{1/2}$ pair-dissociation asymptotes with $n = 43, 44$. These states correspond to “bound macrodimers”, which were observed under field-free conditions for the first time in the realm of this thesis. The sequential two-colour excitation also resulted in the formation of Rydberg-excitation aggregates. These occur under conditions where every resonantly excited Rydberg atom triggers the excitation of a large number of additional spatially correlated Rydberg excitations.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung hoher Rydbergzustände in Cs gewidmet, welche durch Anregung mit schmalbandiger Laserstrahlung und Millimeterwellen in einem dichten (Dichte $> 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), ultrakalten ($T \approx 40 \text{ } \mu\text{K}$) Gas erzeugt werden. Der Fokus liegt dabei auf systematischen Untersuchungen der Wechselwirkungen dieser Rydbergatome mit ihrer Umgebung, welche aus anderen Rydbergatomen, Atomen im Grundzustand, oder externen elektrischen und magnetischen Feldern bestehen kann. Die Wechselwirkungen und ihre Auswirkungen auf die Rydbergzustände wurden mittels hochaufgelöster Spektroskopie untersucht. Sie offenbaren sich in Form von Linienverschiebungen und -verbreiterungen und im Auftreten zusätzlicher Resonanzen im Rydberganregungsspektrum von Cs, welche der Bildung hochangeregter Cs_2 Moleküle zugeschrieben werden. An den Positionen dieser Resonanzen werden die ultrakalten Atome mit schmalbandiger Strahlung in gebundene molekulare Zustände überführt, die daraufhin durch Ionisation, Dissoziation oder Fluoreszenz wieder zerfallen.

Abhängig von Intensität, Frequenz und zeitlichem Profil der verwendeten optischen Anregungspulse konnten unterschiedliche molekulare Zustände prepariert werden: *i)* Molekulare Zustände, in denen ein Cs Rydbergatom durch Niedrigenergiestreuung des Rydberg-Elektrons an einem Cs Grundzustandsatom an dieses gebunden ist. Der Beitrag zum Verständnis dieser Zustände, der durch die vorliegende Arbeit erbracht wurde, ist die experimentelle Entdeckung der Bedeutung von Singulett-Streukanälen zusätzlich zu den Triplett-Streukanälen. *ii)* Molekulare Zustände, in denen ein Cs Rydbergatom mit einem weiteren Cs Rydbergatom über langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen interagiert. Bezüglich dieser Zustände liegen die wichtigsten Beiträge dieser Arbeit in *ii a)* der experimentellen Entdeckung von molekularen Resonanzen, hervorgerufen durch die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung, welche die elektronische Parität des Rydbergatom-Paarzustandes nicht erhält, *ii b)* der eindeutigen Beobachtung von Beiträgen bis zur Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung zu den spektralen Signaturen der Rydbergatom-Dimere, und *ii c)* der Untersuchung von dynamischen Prozessen wie der Penning-Ionisation der Dimere, der katalysierten Aggregation von Rydberganregungen und der spontanen Ionisation des gesamten Rydberggases, welche durch die langreichweitigen Wechselwirkungen induziert wird.

Eine Voraussetzung für die sorgfältige Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Rydbergatomen ist die detaillierte und genaue Charakterisierung der Eigenschaften der einzelnen (nicht wechselwirkenden) Atome. Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt daher hochaufgelöste spektroskopische Messungen, die zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Cs und Werten der Quantendefekte der s, p und d Rydbergserien in Cs mit höchster Genauigkeit geführt haben. Im Zuge dieser Messreihen konnten auch die Auswirkungen von elektrischen und magnetischen Feldern auf die spektralen Signaturen der Rydbergatome untersucht werden (siehe Kapitel 2 und 3). Ein weiterer zentraler Aspekt der hier gezeigten Studien ist die vollständige theoretische Beschreibung der experimentellen Beobachtungen mittels Methoden der Molekülphysik und Spektroskopie, welche die Berechnung von Molekülpotentialen und die Analyse von Drehimpuls-Kopplungsschemata beinhalten.

Millimeterwellenstrahlungsinduzierte Übergänge zwischen Rydbergzuständen von Cs wurden mit einer Auflösung von besser als 20 kHz gemessen, was die Beobachtung der Hyperfeinaufspaltung von $ns_{1/2}$ Rydbergzuständen bis zu $n = 90$ ermöglichte. Diese Experimente erlaubten weiterhin die Messung der elektrischen und magnetischen Streufelder im Anregungsvolumen und die darauffolgende Kompensation dieser Felder zu weniger als 1 mV/cm, beziehungsweise 2 mG. Die Übergangsfrequenzen vom $6s_{1/2}$ Grundzustand zu $np_{3/2}$ und $np_{1/2}$ Rydbergzuständen in Cs wurden dank der Kalibration der Frequenz des Anregungslasers mittels eines Frequenzkamms mit einer Genauigkeit von ~ 60 kHz gemessen. Durch Extrapolation der gemessenen Übergangsfrequenzen auf Grundlage der Rydbergformel wurden der verbesserte Wert von $E_1 = hc \cdot 31\,406.467\,732\,5(14) \text{ cm}^{-1}$ für die erste Ionisierungsenergie von Cs und verbesserte Werte für die Quantendefekte der ns, np und nd Rydbergserien, welche zur $\text{Cs}^+(5p)^6(^1S_0) + e^-$ Ionisationsschwelle von Cs konvergieren, bestimmt.

Die Wechselwirkungen der Rydbergatome mit ihrer Umgebung offenbarten sich als zusätzliche schwache Resonanzen nahe der atomaren $np_{3/2} \leftarrow 6s_{1/2}$ Rydbergübergänge, wenn das dichte ultrakalte Cs Gas mit intensiver Laserstrahlung angeregt wurde. Diese Resonanzen sind der beobachtbare Effekt der langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den ultrakalten Cs Atomen, die zu den oben erwähnten Klassen molekularer Zustände führen. Die Wechselwirkung von Grundzustandsatomen mit Rydbergatomen führt mittels Photoassoziationsresonanzen zur Bildung langreichweitiger Rydbergmoleküle. Die Bindung in diesen Molekülen resultiert aus der Niedrigenergiestreuung des beinahe freien Rydbergelektrons am Grundzustandsatom.

In den Experimenten wurden diese langreichweitigen Rydbergmoleküle in der Nähe der Dissoziationsschwellen $\text{Cs}(np_{3/2}) + \text{Cs}(6s_{1/2}, F = 3, 4)$ (mit Hauptquantenzahl n zwischen 26 und 34) untersucht (Kapitel 4). Die experimentellen Spektren offenbaren zwei Typen molekularer Zustände, die kürzlich von D. A. Anderson, S. A. Miller und G. Raithel [Phys. Rev. A **90**, 062518 (2014)] vorhergesagt wurden: Zustände, welche aus-

schliesslich durch Triplett-Streuung gebunden sind und Bindungsenergien zwischen 400 MHz bei $n = 26$ und 80 MHz bei $n = 34$ aufweisen, und Zustände, welche durch gemischte Singulett-Triplett-Streuung gebunden sind und deutlich kleinere und F -abhängige Bindungsenergien aufweisen. Die experimentellen Beobachtungen konnten mit einem effektiven Hamiltonoperator beschrieben werden, welcher ein Pseudopotential für die Beschreibung der s -Wellenstreuung, die Hyperfeinwechselwirkung im Grundzustand und die Spin-Orbit-Wechselwirkung im Rydbergzustand enthält. Um gemessene Bindungsenergien in diesem Modell zu reproduzieren, wurden die Werte der Singulett- und Triplettstretulängen auf $a_{T,0} = -21.8 \pm 0.2 a_0$, beziehungsweise $a_{S,0} = -3.5 \pm 0.4 a_0$, festgelegt. Die langreichweitigen Moleküle wurden mittels ihres ionischen Zerfallproduktes Cs_2^+ detektiert. Deren Lebenszeit bei $n = 33$ wurde zu $(0.5 \pm 0.2) \mu\text{s}$ bestimmt. Sie ist damit bedeutend kürzer als die Lebenszeiten vergleichbarer molekularer Zustände in Rb und Sr. Kopplungen an zu hochangeregten Vibrationszuständen von Cs_2^+ konvergierende molekulare Rydbergserien, sowie Kopplungen an Cs^+Cs^- Ionenpaarzustände werden als mögliche Zerfallsmechanismen diskutiert.

Die Wechselwirkungen zwischen Rydbergatomen offenbarten sich in der Beobachtung von Resonanzen, welche der Photoassoziation von zwei Cs Atomen im Grundzustand zu Rydbergatom-Paarzuständen (in der Literatur auch Rydberg-«Makrodimere» genannt) durch Zwei-Photonen-Anregung zugeordnet wurden. Zwei unterschiedliche Anregungsschemata wurden zur Untersuchung dieser Rydbergatom-Paarzustände angewendet: Ein-Farben-Zwei-Photonenanregung mittels eines pulsverstärkten Lasers (Kapitel 5) und eine sequenzielle, resonante Zwei-Farben-Zwei-Photonen-Anregung (Kapitel 6). Die Ergebnisse beider Experimente wurden durch ein Modell der langreichweitigen Potentiale, das auf der Berechnung der Eigenwerte und -energien des Multipol-Multipol-Wechselwirkungs-Hamiltonoperators in einem grossen Basissatz von Atom-Paarzuständen basiert, genau reproduziert.

Durch die Anwendung des ersten Anregungsschemas wurden mit $ns_{1/2}(n+1)s_{1/2}$ (mit $n = 22 - 34$) and $n's_{1/2}n''f_j$ (with $n = 22 - 32$) Dissoziationsasymptoten verbundene Resonanzen mit einer Auflösung von 130 MHz untersucht (Kapitel 5). Diese Resonanzen sind die Folge von Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen in Dimeren von ultrakalten Cs Rydbergatomen. Die Beobachtung sowohl von Wechselwirkungen, welche die elektronische Parität erhalten (z.B. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung), als auch von solchen, die die elektronische Parität nicht erhalten (z.B. die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung), ist ein eindeutiger Hinweis auf die Kopplung der elektronischen Bewegung und der Kernbewegung in Rydbergatom-Paaren. Diese Kopplung wird durch die Beinahe-Entartung der Rotationszustände in diesen Dimeren ermöglicht. «Fensterresonanzen» wurden bei höheren Frequenzen relativ zu atomaren $n\text{p}_{3/2} \leftarrow 6s_{1/2}$ Übergängen beobachtet und vermiedenen Kreuzungen zwischen Poten-

tialkurven zugeordnet, welche mit $np_{3/2}np_{3/2}$ und mit energetisch höher liegenden $n'f_jn''f_j$ Dissoziationsasymptoten korrelieren. Die Positionen dieser Resonanzen konnte erst nach Aufnahme von Termen bis zur Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung in den Wechselwirkungs-Hamiltonoperator des Modells reproduziert werden. Der Zerfall innerhalb von $1\ \mu\text{s}$ *via* Penning-Ionisation wurde bei Rydbergatom-Paarzuständen mit anziehenden Potentialkurven beobachtet. Der Prozess der Penning-Ionisation wurde mittels verzögerter gepulster Feldionisation untersucht und in einem Modell beschrieben, welches die Bewegung der Rydbergatome, die durch die langreichweitigen Potentiale bestimmt ist, klassisch beschreibt.

Mittels der sequenziellen, resonanten Zwei-Farben-Anregung konnte die Auflösung, mit der die wechselwirkenden Rydbergatom-Paarzustände untersucht werden konnten, auf $\sim 3\text{MHz}$ verbessert werden (Kapitel 6). Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente basieren auf der resonanten Anregung einiger Grundzustandsatome zu Rydbergzuständen. Diese fungieren dann als «seed» (engl. für «Keim») Atome, welche die Anregung weiterer Rydbergatome in ihrer Umgebung bewirken. Die verbesserte Auflösung und die Möglichkeit, Rydbergatome mit unterschiedlicher Parität anzuregen (so z.B. mittels einer Zwei-Photonen-Anregung eines Grundzustandsatoms und einer Ein-Photonen-Anregung eines weiteren), führte zur Beobachtung von Resonanzen, deren Positionen direkt mit Potentialminima von $np_{3/2}(n+1)s_{1/2}$ Potentialkurven, die zu Dissoziationsasymptoten mit $n = 43, 44$ korrelieren. Die Resonanzen entsprechen somit «gebundenen Makrodimeren», welche unter feldfreien Bedingungen zum ersten Mal in dieser Arbeit nachgewiesen wurden. Die sequenzielle, resonante Zwei-Farben-Anregung führte auch zur Bildung von Rydberganregungs-Aggregaten. Zur Bildung dieser Aggregate kam es dann, wenn jedes resonant angeregte «seed» Rydbergatom die Anregung von einer grossen Zahl weiterer, räumlich korrelierter Rydbergatome bewirkte.