



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INTERAÇÃO RYDBERG-RYDBERG VIA GERAÇÃO DE SEGUNDO  
HARMÔNICO EM ÁTOMOS DE RUBÍDIO

por

**Natalia Rodrigues de Melo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof.<sup>a</sup> Sandra S. Vianna (Orientador-UFPE)

Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)

Prof. Luis Gustavo Marcassa (IF-USP)

Recife - PE, Brasil

Fevereiro - 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Melo, Natalia Rodrigues de  
Interação Rydberg-Rydberg via geração de segundo  
harmônico em átomos de rubídio. / Natalia Rodrigues de Melo.  
- Recife : O Autor, 2009.  
v, 68 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e anexo.

1. Óptica. 2. Interação de longo alcance. 3. Átomos de Rydberg. 4.  
Geração de segundo harmônico. 5. Processos não lineares. I. Título.

535.2 CDD (22.ed.) FQ2009-012



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

**Natalia Rodrigues de Melo**

### INTERAÇÃO RYDBERG-RYDBERG VIA GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO EM ÁTOMOS DE RUBÍDIO

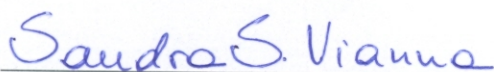
A Banca Examinadora composta pelos Professores Sandra Sampaio Vianna (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Luis Gustavo Marcassa, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em dezoito de fevereiro de 2009.



Prof<sup>a</sup>. Sandra Sampaio Vianna  
Presidente e Orientador



Prof. Lúcio Hora Acioli



Prof. Luis Gustavo Marcassa

*Aos meus pais, José e Ana,  
pelo amor incondicional que me é dedicado.  
Aos meus irmãos, Rodolfo e Joana, pelo apoio.  
E ao meu marido, Alison,  
companheiro de todas as horas,  
paixão a mais de uma década,  
amor por toda a vida.*

## AGRADECIMENTOS

À professora Sandra Sampaio Vianna, que com muita dedicação, me orienta desde o início da minha vida acadêmica, agradeço pela confiança depositada em mim na realização deste trabalho.

Agradeço aos professores Daniel Felinto, e Lúcio Acioli pelas discussões que nos ajudaram a dar continuidade a este trabalho.

Aos professores e alunos que formam o grupo de ótica do Departamento de Física, agradeço os incentivos, as críticas e as sugestões que me foram feitas durante os sofridos seminários de grupo.

Aos companheiros de Laboratório, José Ferraz, Marco Polo, Diego, Rafael e Brenda, aos vizinhos Dani e Plínio, e aos amigos de curso, Max, Thiago, Milrian, André, Gemima, Rebeca, Marcos, Fábio, Douglas, que me ajudaram, tornando essa jornada mais fácil, com seu apoio e companhia.

Em especial, a Gilvânia e Priscilla por terem dividido comigo todas as alegrias e tristezas de ter escolhido a Física como parte de nossas vidas.

Agradeço a todos os que fazem parte do Departamento de Física, pois cada um contribui para tornar o DF um lugar onde nós nos sentimos em casa.

Por fim, ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“O temor do senhor é o princípio da ciência; os loucos desprezam a sabedoria e a  
instrução.”

*(Provérbios 04:7)*

## Resumo

Neste trabalho, observamos evidências da interação de longo alcance entre átomos de Rydberg usando um processo não linear, a geração de segundo harmônico (SHG), em um vapor contendo alta densidade de átomos de rubídio. O sinal de segundo harmônico, ressonante por dois fótons, é observado a partir de estados altamente excitados,  $s$ ,  $p$  e  $d$ , onde a assinatura da interação de longo alcance aparece como um alargamento espectral assimétrico para o lado de baixas energias das linhas de ressonância. Esta assimetria é comparada com cálculos teóricos das curvas de potencial assintóticas para os pares de átomos interagentes, mostrando uma boa concordância dos resultados experimentais com as previsões teóricas. Para estados de Rydberg  $nd$ , com número quântico principal  $n \approx 13$ , um estudo detalhado da dependência do alargamento com a intensidade do laser de excitação e para diferentes densidades atômicas foi realizado. A observação de uma fraca dependência da intensidade do sinal com a densidade atômica sugere uma supressão da excitação coerente, e/ou a participação de outros processos de decaimento. Para os estados de Rydberg  $np$ , com  $n \approx 12$ , observamos um comportamento distinto para o dubleto de estrutura fina,  $P_{1/2}$  e  $P_{3/2}$ . Enquanto as linhas  $P_{3/2}$  apresentam um alargamento assimétrico e uma fraca dependência com a densidade atômica, semelhante ao observado para as linhas  $nd$ , as linhas  $P_{1/2}$ , permanecem estreitas e apresentam uma dependência diferenciada com a densidade atômica. Nossos experimentos, usando vapor de Rb com alta densidade atômica e um processo não linear coerente, podem ser vistos como proposta de uma técnica não destrutiva para investigar interação de longo alcance e suas possíveis aplicações em informação quântica.

**Palavras Chave:** Interação de longo alcance, Átomos de Rydberg, Geração de segundo harmônico, processos não lineares.



## Abstract

In this work, we observe evidence of long-range interaction between Rydberg atoms using a nonlinear process, the second-harmonic generation (SHG) in a high density rubidium vapor. The signal of the second harmonic, two photons resonant, is observed from highly excited states,  $s$ ,  $p$  and  $d$ , where the signature of long-range interaction appears as an asymmetric spectral broadening in the red side of the resonant excitation lines. This asymmetry is compared with theoretical calculations of potential curves for pair-interaction of atoms, showing a good correlation of experimental results with theoretical predictions. The spectral broadening of the resonant lines is investigated in detail for  $nd$  Rydberg states, with principal quantum number  $n \approx 13$ , at different pump-laser intensities and Rb atomic densities. A weaker dependence with the atomic density indicates a suppression of the coherent excitation, and/or the contribution of others relaxation process. For  $np$  Rydberg states, with  $n \approx 12$ , we observe a different behavior for the fine structure doublet,  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$ . While the  $P_{3/2}$  lines present an asymmetric broadening and a weaker dependence with the atomic density, similar to that observed for  $nd$  lines, the  $P_{1/2}$  lines, remain narrow and show a different dependence with the atomic density. Our experiments using Rb vapor at high density and a coherent nonlinear process, can be seen as a proposal for non-destructive technique to investigate long-range interaction and its possible applications in quantum information.

**Keywords:** Long-range interaction, Rydberg atoms, Second harmonic generation, nonlinear process

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução Geral</b>	<b>1</b>
<b>2 Geração de segundo harmônico em vapor atômico</b>	<b>6</b>
2.1 Geração de segundo harmônico em meios centro-simétricos . . . . .	6
2.1.1 Não linearidade de quadrupolo elétrico . . . . .	8
2.1.2 GSH induzida por colisão . . . . .	9
2.1.3 Campo dc induzido pelo laser . . . . .	11
2.2 Cálculo de $\chi^{(3)}$ . . . . .	15
<b>3 Experimento e Resultados</b>	<b>20</b>
3.1 Montagem experimental . . . . .	20
3.2 Resultados . . . . .	26
<b>4 Análise dos Resultados e Discussões</b>	<b>38</b>
4.1 Interação entre átomos de Rydberg . . . . .	38
4.1.1 Classificação dos estados moleculares . . . . .	39
4.1.2 Potencial de interação entre átomos de Rydberg . . . . .	41
4.2 Análise dos resultados . . . . .	44
4.2.1 Análise dos estados $nd$ . . . . .	47
4.2.2 Análise dos estados $np$ . . . . .	51
<b>5 Conclusões e perspectivas</b>	<b>60</b>

**Referências Bibliográficas**

**62**

# Lista de Figuras

1.1	Esquema da geração de segundo harmônico: dois fótons de frequência $\omega$ são fornecidos ao sistema e um fóton de frequência $2\omega$ é gerado. . . . .	3
2.1	Esquema da distribuição de cargas no foco do laser. . . . .	13
2.2	Perfil espacial do feixe fundamental(1) e do campo de SH (2) para a transição $5S \rightarrow 13p$ . . . . .	14
2.3	Representação do problema de quatro níveis. . . . .	16
3.1	Esquema do sistema experimental. . . . .	21
3.2	Esquema experimental do sistema: laser de corante-amplificadores. . . . .	22
3.3	Franjas de interferência: $\Delta x$ é a largura do pico e $\Delta y$ a distância entre eles. . . . .	23
3.4	(a) Curva de intensidade do laser de corante; (b) Curva de calibração do laser de corante. . . . .	24
3.5	Espectro de excitação do Rb, correspondendo às ressonâncias por 2 fótons, na região de 600 a 616 nm. $N \approx 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ . . . . .	26
3.6	Espectro de excitação para os estados: (a) $nd$ com $n=11, 12, 13$ , e $15$ . $N \approx 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $I = 8 \text{ GW/cm}^2$ ; (b) $np$ com $n=12, 13, 15$ , e $17$ . $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ . . . . .	28
3.7	Espectro de excitação para o estado $13d$ . (a) $N \approx 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $I: 8 \text{ GW/cm}^2$ (1), $5 \text{ GW/cm}^2$ (2), e $1 \text{ GW/cm}^2$ (3) ; (b) $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , $N: 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (1), $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (2), e $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (3). . . . .	30
3.8	Espectro de excitação para o estado $15p$ : $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $I: (1) 10 \text{ GW/cm}^2$ , (2) $6 \text{ GW/cm}^2$ e (3) $4 \text{ GW/cm}^2$ . . . . .	31
3.9	Espectro de excitação para o estado $12p$ . com $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , e $N: 1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1), $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (2), $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (3), $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (4), e $3,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (5). . . . .	32

LISTA DE FIGURAS

---

3.10	Espectro de excitação para o estado $13p$ com $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , e $N: 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1), $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (2), $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (3). . . . .	33
3.11	Largura de linha do dubleto: $12P_{3/2}$ e $12P_{1/2}$ em função da densidade atômica . . . . .	34
3.12	(a) Largura de linha dos picos: $12P_{3/2}$ e $13P_{3/2}$ em função da densidade atômica ; (b) Razão entre a intensidade do dubleto: $nP_{3/2}$ e $nP_{1/2}$ , $R = \frac{I_{nP_{3/2}}}{I_{nP_{1/2}}}$ , para os estados $12p$ e $13p$ , em função da densidade atômica. . . . .	35
3.13	Espectro de excitação para o estados $17p$ com $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , e $N: 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1), $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (2), $3,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (3). . . . .	36
4.1	Curva de potencial $12p + 12p$ ; simetria: $M=1$ , singleto e par. (u.a. = unidade atômica $= 0,5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) . . . . .	43
4.2	Energia de interação dos pares (a) $16d + 16d$ , $16d + 5s$ , e $5s + 5s$ em função da distância interatômica, (b) $16d + 5s$ numa escala diferente de distância interatômica para facilitar a visualização. . . . .	44
4.3	Energia de interação dos pares (a) $17p + 17p$ , $17p + 5s$ e $5s + 5s$ em função da distância interatômica, (b) $17p + 5s$ numa escala diferente de distância interatômica para facilitar a visualização . . . . .	45
4.4	Energia de interação dos pares $15d + 15d$ e $13d + 13d$ função da distância interatômica. . . . .	48
4.5	Intensidade do sinal de SH do estado $13d$ em função da densidade atômica. ( $\bullet$ ) $I \approx$ $10 \text{ GW/cm}^2$ , $\Delta\omega = 0$ ; ( $\blacktriangle$ ) $I \approx 5 \text{ GW/cm}^2$ , $\Delta\omega = 0$ ; ( $\circ$ ) $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ , $\Delta\omega =$ $-1 \text{ cm}^{-1}$ ; ( $\triangle$ ) $I \approx 5 \text{ GW/cm}^2$ , $\Delta\omega = -1 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	50
4.6	Intensidade do sinal de SH para o estado $16d$ em função do comprimento de onda de sintonização no espectrômetro. Fendas: $0,25 \text{ mm}$ , resolução: $0,9 \text{ nm}$ , velocidade: $0,05 \text{ nm/s}$ . . . . .	51
4.7	Intensidade do dubleto $12P_{1/2}$ e $12P_{3/2}$ em função da densidade atômica. . . . .	52
4.8	Energia de interação dos pares $17p+17p$ e $12p+12p$ em função da distância interatômica. . . . .	54
4.9	Intensidade do sinal de SH para o estado $17P$ em função do comprimento de onda de sintonização no espectrômetro. . . . .	55
4.10	Esquema da distribuição de energia dos pares $n_1s + n_2s$ , $np + np$ e $n_1d + n_2d$ . . . . .	56

## LISTA DE FIGURAS

---

4.11	Energia de interação dos pares $12d + 10d$ , $12p + 12p$ , $12s + 13s$ , $11d + 10d$ , em função da distância interatômica . . . . .	57
4.12	Energia de interação dos pares $12p + 12p$ , $12s + 13s$ em função da distância interatômica.	57
4.13	Energia de interação dos pares: $13p + 13p$ , $13s + 14s$ em função da distância interatômica.	58
4.14	Energia de interação dos pares $17p + 17p$ , $17s + 18s$ em função da distância interatômica.	59



# Capítulo 1

## Introdução Geral

Átomos excitados em estados com número quântico principal,  $n$ , muito grande, conhecidos como estados de Rydberg, apresentam características muito interessantes devido à dependência de suas propriedades com o número quântico principal. Na tabela 1.1 listamos as leis de escalas para algumas propriedades destes átomos em função do número quântico efetivo,  $n^* = n - \delta$ , onde  $\delta$  é o defeito quântico [1]. Como exemplo da ordem de grandeza destas propriedades, apresentamos seus valores para um átomo de Na no estado  $10d$ . As dependências mostradas nesta tabela explicam as propriedades exageradas destes átomos. Eles são átomos muito grandes ( $n^{*2}$ ), apresentam alta sensibilidade a campos elétricos e magnéticos ( $n^{*7}$ ), e são fracamente ligados ( $n^{*-2}$ ). Já foram feitas observações destes átomos com diâmetros da ordem de centésimos de milímetro, correspondendo a 100.000 vezes o diâmetro do mesmo átomo no estado fundamental [2], e tempos de vida da ordem de 1 milésimo de segundo. Estas propriedades, em particular a alta polarizabilidade, fazem dos átomos de Rydberg sistemas ideais para o estudo da interação de longo alcance entre sistemas atômicos.

As primeiras indicações do efeito de interação entre estes átomos foram realizadas na década de oitenta em experimentos de feixe atômico [3]. Neste estudo, Raimond e colaboradores observaram alargamento nas linhas espectrais devido ao acoplamento de van der Waals entre átomos muito excitados, em uma amostra onde a distância interatômica média era da ordem de 15 vezes o raio dos átomos envolvidos no processo. Um alargamento



Propriedades	dependência com $n^*$	$Na(10d)$
Energia de ligação	$n^{*-2}$	$0,14eV$
Energia entre estados adjacentes	$n^{*-3}$	$0,023eV$
Raio da órbita	$n^{*2}$	$147a_0$
seção de choque	$n^{*4}$	$68000a_0^2$
polarizabilidade	$n^{*7}$	$0,21MHzcm^2/V^2$
tempo de vida radioativo	$n^{*3}$	$1,0\mu s$

Tabela 1.1: Lei de escalas para os átomos de Rydberg em função do número quântico efetivo,  $n^*$

das linhas de ressonância da ordem da separação entre níveis adjacentes caracteriza a interação entre átomos de Rydberg. Atualmente, a maioria dos estudos experimentais têm sido desenvolvidos em sistemas de átomos ultra-frios, onde o movimento do centro de massa pode ser desprezado na escala de tempo de excitação [4,5]. Singer e colaboradores [6] observaram a interação de longo alcance em um gás de átomos de Rydberg frios, de Rubídio, onde a interação de van der Waals entre pares de átomos de Rydberg, separados em torno de 100.000 raios de Bohr, apresentam dois efeitos importantes: alargamento espectral das linhas de ressonância e supressão da excitação com o aumento da densidade atômica.

Recentemente, a existência de dois tipos de estados moleculares envolvendo estes átomos de Rydberg têm sido proposta: i) o estado ligado é criado pela interação entre um átomo excitado ( $A^*$ ) e um átomo no estado fundamental ( $A$ ), ii) o estado molecular é formado pela interação entre dois átomos de Rydberg a grandes distâncias. Os experimentos de espectroscopia feitos em gases ultra-frios têm mostrado evidências experimentais da existência de estados moleculares envolvendo átomos de Rydberg do tipo  $A^* + A^*$ . No artigo de 2004 [6], Singer e colaboradores investigam o potencial de interação entre átomos, para  $n \approx 60$  e  $n \approx 80$ , e encontram uma concordância qualitativa entre os alargamentos observados nas linhas espectrais, para do dubleto de estrutura fina,  $81P_{3/2}$  e  $81P_{1/2}$ , e os potenciais teóricos entre os pares interagentes. Greene e colaboradores [7], em 2006, apresentam evidências da interação entre um átomo de Rb altamente excitado,  $n \approx 30$ , e outro no fundamental ( $A + A^*$ ), utilizando uma célula do tipo *heat pipe* preenchida com altas densidades de vapor de Rb.

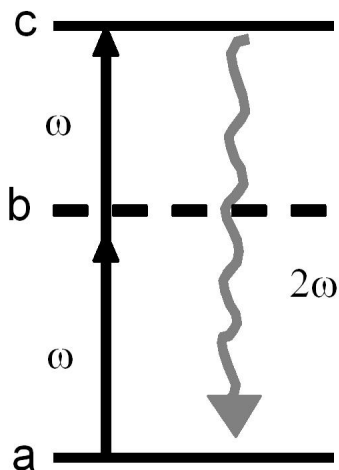


Figura 1.1: Esquema da geração de segundo harmônico: dois fótons de frequência  $\omega$  são fornecidos ao sistema e um fóton de frequência  $2\omega$  é gerado.

Estes sistemas frios, com interação de longo alcance, também têm recebido considerável atenção no contexto de informação quântica [8], com particular interesse no efeito de bloqueio ("*blockade effect*") [9], onde se tem um bloqueio da excitação na frequência de ressonância com o estado de Rydberg devido a uma forte interação dipolo-dipolo entre os átomos [10]. Neste contexto, Lukin e colaboradores [11] propõem uma técnica para a manipulação de informação quântica armazenada em estados coletivos de sistemas mesoscópicos. Eles consideram um ensemble de átomos de Rydberg frios, com forte interação dipolo-dipolo, e usam o deslocamento dos níveis de energia associados a essa interação, para bloquear a excitação do ensemble a um estado já excitado. Afirmando que o "*dipole blockade*" observado pode ser usado para inibir transições em estados coletivos de átomos excitados, e que isto pode ser explorado para controlar a geração de estados de spin coletivos, assim como estados fotônicos não clássicos. Vários trabalhos, experimentais e teóricos, têm sido realizados com o objetivo de entender e controlar as interações a longa distância, em particular, identificando os parâmetros importantes envolvidos no bloqueio da excitação.

---

Nesta dissertação, investigamos os efeitos da interação de longo alcance em um vapor de Rb, com alta densidade atômica, para estados com  $n$  entre 11 e 17. Para a observação destes efeitos, utilizamos um processo não-linear coerente, a geração de segundo harmônico. Este processo, ressonante por dois fótons é observado para estados  $s$ ,  $p$  e  $d$  altamente excitados, e a assinatura da interação de van der Waals de longo alcance entre os átomos de Rydberg aparece como um alargamento espectral assimétrico das linhas de ressonância. Geralmente, este efeito é investigado monitorando os átomos que são preparados num dado estado de Rydberg, via íons e elétrons gerados por um pulso de ionização [1]. Neste caso, o sinal é proporcional à densidade atômica ( $N$ ), e apesar desta técnica de detecção apresentar alta eficiência, ela é destrutiva, isto é, os átomos não podem ser reutilizados. No nosso experimento, a emissão do sinal de segundo harmônico observada é resultado da resposta coerente de um ensemble de átomos devido à excitação ressonante por dois fótons, onde  $I_{SH} \propto |P|^2 \propto |\rho_{5s-nl}|^2$ . Assim, como uma radiação coerente, o sinal é proporcional a  $N^2$  e, apesar deste processo não-linear, em particular, apresentar uma eficiência muito baixa, depois da detecção, os átomos retornam ao estado fundamental.

No capítulo 2 discutimos mais detalhadamente o processo de geração de segundo harmônico em um vapor atômico, mostrando alguns mecanismos que permitem a observação deste processo, proibido na aproximação de dipolo elétrico. Em particular, uma maior ênfase é dada aos mecanismos envolvendo colisões e/ou uma suscetibilidade,  $\vec{\chi}^{(3)}$ , processo no qual um campo elétrico estático é induzido por ionização. Estes mecanismos apresentam características distintas e têm contribuições em nossos resultados. No capítulo 3, descrevemos o sistema experimental e apresentamos os resultados obtidos no processo de geração de segundo harmônico. A interação de longo alcance é investigada em detalhes para estados de Rydberg  $nd$ , com  $n = 13$  e  $15$ , e estados  $np$ , com  $n = 12, 15$  e  $17$ . Estes resultados são mostrados em função da variação da densidade atômica e da intensidade de excitação.

No capítulo 4, são analisados os resultados experimentais, juntamente com as previsões teóricas associadas às curvas de potencial assintóticas. Estas curvas de potenciais foram obtidas utilizando um programa livre que permitiu a obtenção direta dos coeficientes de

---

dispersão para todos os estados estudados. Apresentamos uma discussão separada para os estados  $nd$  e os estados  $np$ . A absorção de dois fótons permitida, na aproximação de dipolo elétrico, para as transições  $5s \rightarrow nd$ , possibilita uma análise mais simples, com uma boa concordância entre o experimento e o modelo teórico. Já no caso dos estados  $np$ , embora a emissão por um fóton  $np \rightarrow 5s$  seja permitida, o processo de excitação por dois fótons é proibido. Uma discussão envolvendo mecanismos de colisão entre átomos excitados permite um entendimento parcial dos resultados experimentais. Entretanto, a dependência observada do alargamento das linhas com o número quântico principal, sugere a possibilidade de outros mecanismos e a necessidade de um cálculo considerando efeitos como a mistura do momento angular orbital e o spin.

No capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

# Capítulo 2

## Geração de segundo harmônico em vapor atômico

Como descrevemos na introdução, a geração de segundo harmônico (GSH) é um processo proibido, na aproximação de dipolo elétrico, para meios centro-simétricos. Entretanto, vários mecanismos têm sido propostos para explicar a observação deste efeito. Neste trabalho utilizamos o sinal de segundo harmônico (SH) como uma técnica experimental para estudar a interação de longo alcance entre átomos de Rydberg. Por isso, apesar de não ser nosso objetivo estudar detalhadamente os mecanismos responsáveis pela geração de segundo harmônico, é importante apresentar alguns dos mecanismos, que podem ser responsáveis pela observação deste efeito e qual a contribuição deles em nossos resultados.

### 2.1 Geração de segundo harmônico em meios centro-simétricos

Considerando a propagação da radiação eletromagnética em um meio linear, sabemos que a polarização induzida é proporcional ao campo que a induziu. Porém, em meios que possuem respostas não lineares podemos observar troca de energia entre os vários campos presentes na amostra, dando origem a aplicações muito importantes no estudo da ótica não linear. Entre elas está a geração de segundo harmônico, onde uma onda de frequência

$\omega$  tem parte de sua energia transferida para um onda de frequência  $2\omega$ . Na aproximação de dipolo elétrico a polarização macroscópica não linear no meio é dada por [12]:

$$\vec{P}^{nl} = \vec{\chi}^{(1)} \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \vec{\chi}^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots, \quad (2.1)$$

onde  $\vec{\chi}^{(n)}$  é a suscetibilidade de n-ésima ordem, e  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado ao meio. Em meios centro-simétricos esperamos que quando  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  as propriedades se mantenham, logo,  $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$ . Esta condição só é satisfeita se:  $\vec{\chi}^{(n)} = 0$ , para n par.

Apesar dos harmônicos de ordem par serem estritamente proibidos na aproximação de dipolo elétrico, a geração de segundo harmônico tem sido demonstrada para vários sistemas atômicos como Li [13], Na [14], K [15], Rb [16], Zn [17], e outros.

Como exemplo, podemos citar o trabalho de Miyazaki e colaboradores [14], de 1981, onde um campo elétrico estático induzido durante a interação, entre o átomo e a radiação, é apresentado como mecanismo responsável pela observação da geração de segundo harmônico. Neste trabalho eles investigam a forma espacial do sinal de SH e sua dependência com a densidade atômica obtendo uma boa concordância com as previsões teóricas.

Outro exemplo, é o trabalho de Elçi e Depati [18], em 1988, onde eles propõem que a geração de segundo harmônico ocorre devido a colisões binárias que geram os chamados modos de *polaritons*. Esta teoria foi investigada experimentalmente por S. S. Vianna e Cid. B. de Araujo [19], em 1990, onde obtiveram uma boa concordância entre teoria e experimento, com relação à dependência da intensidade do sinal de SH com a intensidade de excitação para os estados *nd* e *ns*, em vapor de Rb.

Além dos exemplos citados acima, vários outros mecanismos são propostos para explicar a emissão do sinal de SH em vapor atômico. Estes mecanismos são baseados em contribuições de momentos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético [20], gradiente da intensidade do laser de excitação [21], e mecanismos que envolvem colisões [15, 18]. Para alguns sistemas, existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos, entretanto, geralmente é difícil identificar qual o mecanismo específico responsável pelo sinal gerado de SH.

A seguir apresentaremos alguns destes mecanismos e suas características, analisando a contribuição deles na observação do sinal de SH.

### 2.1.1 Não linearidade de quadrupolo elétrico

A polarização macroscópica efetiva de um meio, onde um campo eletromagnético fraco é aplicado, pode ser representada por uma expansão em série de potências considerando as contribuições de dipolo elétrico,  $\vec{P}^{nl}$ , dipolo magnético,  $\vec{M}^{nl}$ , e quadrupolo elétrico,  $\vec{Q}^{nl}$ , da forma [22]:

$$\vec{P}^{nl,ef} = \vec{P}^{nl} - \frac{c}{\omega_4} \vec{K}_4 \times \vec{M}^{nl} - \frac{1}{6} i \vec{K}_4 \cdot \vec{Q}^{nl}, \quad (2.2)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $\omega_4$  é a frequência da onda gerada e  $\vec{K}_4$  é o vetor de propagação desta onda. Nesta equação cada termo pode ser escrito como uma série de potências do campo, a exemplo da Eq. (2.1), porém incluindo as contribuições dos gradientes, onde os termos mais importantes são os de segunda e terceira ordem nos campos. A polarização não-linear de quadrupolo elétrico,  $\vec{Q}^{nl}$ , que estamos considerando nesta seção, é escrita da forma:

$$\vec{Q}^{nl} = \vec{\eta} : \vec{E}\vec{E} + \vec{\eta} : \vec{B}\vec{E} + \vec{\eta} : \vec{\nabla}\vec{E}\vec{E} + \vec{\eta} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \quad (2.3)$$

onde  $\vec{\eta}$  é o tensor de suscetibilidade que contém as características do meio em estudo. Nesta expansão, se considerarmos a operação de inversão  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , os termos em segunda ordem do campo, responsável pela GSH, não se anulam. Isto é, a observação do sinal de SH devido a polarização de quadrupolo não é proibida, por isso precisamos investigar qual a contribuição deste mecanismo na geração de segundo harmônico. De acordo com Kim e colaboradores [23], para o sinal de SH gerado por um vapor de potássio envolvendo a transição por dois fótons  $4s \rightarrow 9d$ , temos que a suscetibilidade não-linear relacionada com a polarização de quadrupolo elétrico pode ser escrita como:

$$\vec{\eta}_Q(2\omega) \cong \frac{Ne^3}{30\hbar^2} \sum_{np} \frac{\langle 4s | r^2 | 9d \rangle \langle 9d | r | np \rangle \langle np | r | 4s \rangle}{(\omega_{4s,9d} - 2\omega)(\omega_{4s,np} - \omega)}, \quad (2.4)$$

onde  $N$  é a densidade atômica,  $e$  é a carga do elétron e  $\omega_{4s,9d} = (E_{9d} - E_{4s})/\hbar$ . Considerando uma densidade de potássio,  $N \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $2\omega \approx \omega_{4s,9d}$ , e um estado intermediário  $np = 4p$ , a suscetibilidade de quadrupolo foi estimada na Ref. [23] em  $\vec{\eta}_Q \approx 2 \times 10^{-18} \text{ esu}$ , o que é quatro ordens de grandeza menor que o necessário para explicar a intensidade do sinal de SH observado, considerando que  $I_{SH} \propto |P|^2 \propto |\eta|^2$ . Valores semelhantes são estimados para outros metais alcalinos, como o rubídio. Por isso, podemos afirmar que a contribuição deste mecanismo na geração de segundo harmônico é muito pequena.

Outra consideração importante é que todas as transições de multipolo, em particular quadrupolo, são nulas quando consideramos transições atômicas do tipo  $ns - n's$ . Logo, se estas transições são observadas no espectro de emissão, outros mecanismos devem contribuir para o sinal de SH.

### 2.1.2 GSH induzida por colisão

As colisões atômicas, entre átomos de Rydberg e um gás tampão (buffer), também podem ser um mecanismo responsável pela quebra de simetria em vapores atômicos misturando estados com diferentes momentos angulares [15], processo conhecido por "*l-mixing*". Isto é, estados em que as transições eram proibidas deixam de ser puros e misturam-se com estados em que a transição é permitida. Neste caso, o campo de SH induzido é proporcional ao produto das densidades de Rb e do gás tampão. Consequentemente, a intensidade do sinal de segundo harmônico,  $I(2\omega)$ , apresenta uma dependência quadrática com a densidade de Rb,  $N$ , e com a intensidade de excitação,  $I(\omega)$ .

Investigações experimentais em relação a  $I(2\omega)$  [19] mostram que este modelo é bem sucedido para explicar a dependência deste sinal com  $N$ , para as linhas  $nd$  e  $ns$ , porém falha em explicar o comportamento da intensidade de SH em função da intensidade de excitação. Foi observado também que a eficiência na geração do sinal independe da pressão de vapor do gás tampão, e que este não é necessário para observar a GSH, a baixas densidades atômicas. Além disso, o modelo de *l-mixing*, envolvendo colisão entre



um átomo de Rydberg e o gás buffer, não consegue explicar a dependência, maior que quadrática, do sinal de SH com a densidade de átomos de Rydberg.

De acordo com Kim e colaboradores [23] este processo de mistura de estados só garante a quebra de simetria macroscópica se a densidade atômica envolvida no processo de excitação não for uniforme. Neste trabalho o valor da susceptibilidade não-linear efetiva, devido ao processo de colisão, é estimado ser muito pequeno para explicar os resultados das linhas  $nd$  em vapor de potássio.

Elçi e Depatie [18], no trabalho de 1988, mostraram que colisões binárias entre átomos podem acoplar o modo fundamental com o seu segundo harmônico, gerando modos de *polaritons*, resultantes do acoplamento entre ondas eletromagnéticas e o átomo. Estes modos podem carregar informação de fase em processos de espalhamento e produzem interferência construtiva nas componentes harmônicas do campo. O formalismo desenvolvido neste trabalho deve ser entendido em termos da interação do campo do laser com um par formado na colisão e, as transições observadas, podem ser descritas envolvendo uma mistura de paridades entre as componentes do estado do par. Como já mencionado, este modelo consegue explicar a dependência da intensidade do sinal de SH com a intensidade de excitação, referente às transições  $ns, nd \rightarrow 5s$ , porém, a dependência quadrática do sinal com a densidade atômica indica que outros mecanismos estão envolvidos.

Os dois modelos citados acima envolvem a presença de um gás buffer, o que não acontece em nosso experimento. Por isso, apesar de termos algumas observações experimentais semelhantes, os modelos não podem ser utilizados diretamente para explicar nossos resultados.

Outros mecanismos a serem considerados envolvem colisão entre dois átomos de Rb. Nesta situação, podemos ter uma colisão que mistura o momento angular (*l-mixing*), envolvendo um par do tipo  $Rb(5s) + Rb(nl)$ . Outro tipo seria uma colisão entre dois átomos excitados, transferindo energia ressonante, para outros átomos, desde que os níveis de energia coincidam [1].

Este último processo pode ser responsável pelo sinal de SH observado, considerando que um par de átomos interagentes, cuja excitação por dois fótons é permitida, pode transferir energia ressonante para um par interagente cuja excitação por dois fótons é

proibida mas a emissão de um fóton é permitida. Na Ref. [9], Reinhard e colaboradores, estudam a colisão  $nD_{5/2} + nD_{5/2} \rightarrow (n-2)F_{7/2} + (n+2)P_{3/2}$  em átomos de Rb, a qual é ressonante quando  $n = 43$ . Eles mostram que para este valor de  $n$ , o potencial de interação entre átomos de Rydberg se transforma de repulsivo para atrativo indicando a transferência de energia ressonante.

Em nossa análise dos resultados envolvendo estados  $np$ , estes dois tipos de colisão entre átomos de Rb são considerados. Em particular, investigamos as possíveis troca de energia ressonante que podem permitir a excitação por dois fótons deste estado, mesmo sendo este um processo proibido por paridade na aproximação de dipolo elétrico.

### 2.1.3 Campo dc induzido pelo laser

A geração de segundo harmônico tem sido observada em vários experimentos em que um único feixe é focalizado em um vapor metálico sem a presença de campos elétricos ou magnéticos externos. Mossberg e colaboradores [24] atribuem suas observações, em um vapor de Tálho, a um processo não-linear de terceira ordem, com um campo elétrico estático radial produzido pela ionização dos átomos, devido à absorção de três fótons, na região em que o laser é focalizado. Este campo elétrico estático é responsável pela quebra de simetria macroscópica do meio permitindo a emissão do sinal de SH. Este mecanismo tem sido explorado em vários trabalhos [16, 20, 21] devido à boa concordância entre a teoria e os experimentos. Nestes trabalhos são investigadas a dependência do sinal de SH com a intensidade do feixe de excitação e com a densidade atômica, além da forma espectral da linha de ressonância e o perfil espacial do feixe emitido. Algumas observações experimentais significativas estão de acordo com previsões deste mecanismo [21]:

1. O feixe gerado na frequência de  $2\omega$  possui o perfil espacial que não é definido no centro. O perfil é composto por dois lóbulos paralelos à direção de polarização para as linhas  $nd$  e apresenta um formato tipo anel para os estados  $np$ . [16]
2. Para altas intensidades do feixe fundamental, a intensidade do sinal de SH gerado é proporcional ao quadrado da densidade atômica.

3. Para baixas intensidades do feixe de excitação, a intensidade do sinal de SH gerado apresenta uma dependência com intensidade de excitação maior que  $I^4$ .

Na presença de um campo elétrico estático, a geração de segundo harmônico, na aproximação de dipolo elétrico, pode ser associada com o processo de mistura de quatro ondas, considerando a suscetibilidade de terceira ordem,  $\vec{\chi}^{(3)}$ . A forma geral de escrever a polarização de SH resultante de um campo incidente  $\vec{E}(\omega)$ , com frequência angular  $\omega$ , e um campo estático  $\vec{E}_s$ , é [20]:

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) = \vec{\chi}_a^{(3)}(2\omega)\vec{E}(\omega)[\vec{E}_s \cdot \vec{E}(\omega)] + \vec{\chi}_b^{(3)}(2\omega)\vec{E}_s[\vec{E}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)]. \quad (2.5)$$

Nesta equação a polarização de terceira ordem,  $\vec{P}^{(3)} \propto \vec{\chi}^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E}$ , é escrita como a soma das duas direções possíveis que  $\vec{P}$  pode assumir com seus respectivos coeficientes de dispersão,  $\vec{\chi}_a^{(3)}$  e  $\vec{\chi}_b^{(3)}$  [20].  $\vec{\chi}_a^{(3)}$  é a suscetibilidade de terceira ordem quando a polarização tem a direção de  $\vec{E}(\omega)$  e  $\vec{\chi}_b^{(3)}$  quando a polarização tem a direção do campo estático  $\vec{E}_s$ . No modelo do campo elétrico induzido por multifotoionização, o campo estático é gerado quando os elétrons livres, devido à ionização, tendem a se afastar dos íons. Este movimento dos elétrons depende da sua energia cinética quando liberados. Na região de focalização do feixe, podemos dizer que os íons, mais pesados, não se movimentam e que os elétrons se afastam, formando um cilindro em torno dos íons. Desta forma, o campo elétrico estático gerado no meio tem uma polarização radial.

Considerando que o campo de frequência  $\omega$  é linearmente polarizado, na direção  $\hat{e}_x$ , e que o campo  $\vec{E}_s$  é linear com simetria cilíndrica, a Eq. (2.5) pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) = \vec{\chi}_a^{(3)}(2\omega)[(1 + R_\chi) \cos(\phi)\hat{e}_x + R_\chi \sin(\phi)\hat{e}_y]E_s E^2(\omega), \quad (2.6)$$

onde  $\phi$  é o ângulo azimutal sobre o eixo do feixe e  $R_\chi = \frac{\vec{\chi}_b^{(3)}}{\vec{\chi}_a^{(3)}}$ . Esta equação explica a distribuição espacial e a polarização da radiação de SH, já que a intensidade do sinal de segundo harmônico é proporcional ao módulo quadrado da polarização efetiva,  $I_{SH} \propto |P|^2$ . Assim, para um campo estático de simetria cilíndrica (ver Fig. 2.1) temos que  $\vec{E}_s$  vai a zero no eixo do feixe, de forma que o perfil espacial do feixe de SH gerado deve ir a zero no centro. A polarização do sinal de SH depende da razão  $R_\chi$ , a qual depende das

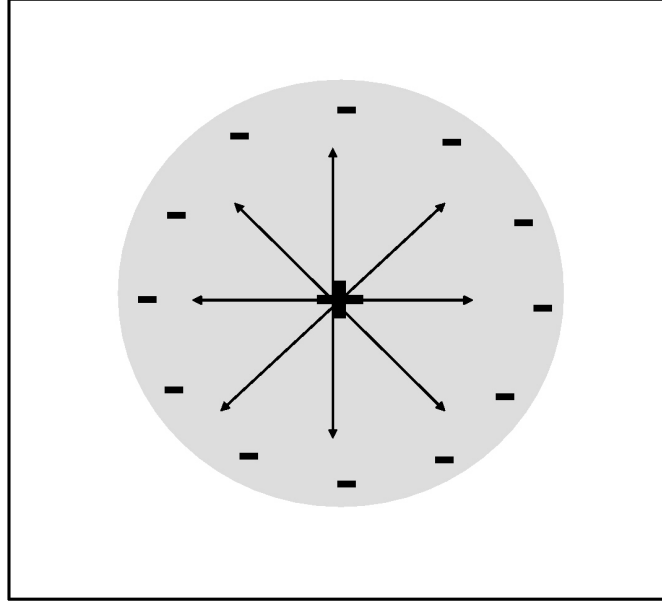


Figura 2.1: Esquema da distribuição de cargas no foco do laser.

ressonâncias excitadas no meio. Para  $R_\chi = \pm\infty$  ou  $R_\chi = -\frac{1}{2}$ , o sinal gerado apresenta uma intensidade uniforme, na forma de anel. Já para  $R_\chi = -1$ , devemos ter um feixe polarizado na direção  $y$  e para  $R_\chi = 0$ , um feixe polarizado na direção  $x$ . Para outros valores de  $R_\chi$  a forma espacial do feixe gerado é mais complicada.

Tendo conhecimento destas previsões, executamos medidas da distribuição espacial da intensidade do sinal de SH gerado em nossos experimentos (ver Fig. 2.2). Para isso utilizamos um *pinhole* com  $0,6\text{ mm}$  de diâmetro, que era deslocado transversalmente ao feixe fundamental, na entrada do monocromador, enquanto a frequência do laser de excitação foi mantida na ressonância da transição por dois fótons  $5s \rightarrow 13p$ . Com um procedimento semelhante também foi feita a investigação do perfil espacial do feixe fundamental. Os dois resultados foram obtidos para as mesmas condições experimentais, com o monocromador sintonizado na frequência do laser (curva 1) e na frequência do sinal de SH (curva 2), com a polarização do feixe incidente paralela à direção de varredura do *pinhole*.

Podemos observar que o perfil espacial do sinal de SH apresenta um mínimo de intensidade no centro. Os picos aparecem na posição onde o gradiente da intensidade de

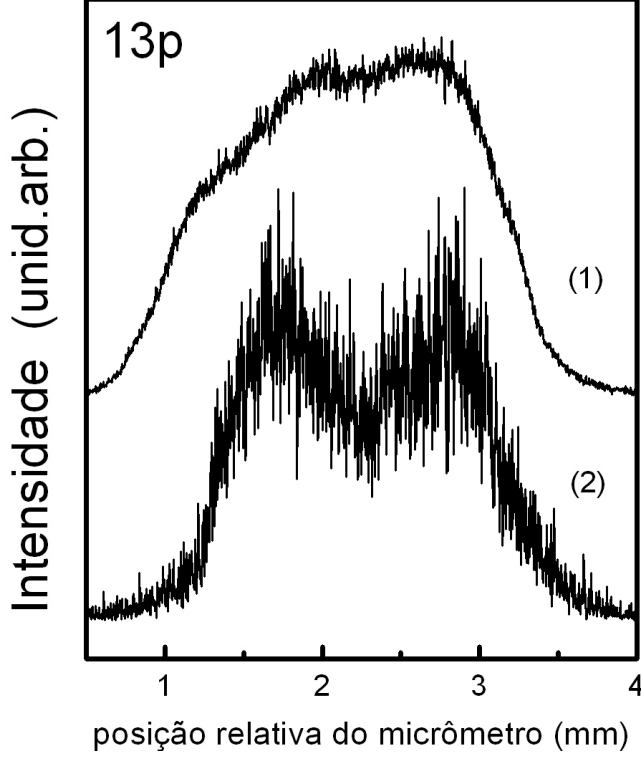


Figura 2.2: Perfil espacial do feixe fundamental(1) e do campo de SH (2) para a transição  $5S \rightarrow 13p$ .

excitação é máximo e a intensidade do pico depende deste gradiente. A forma do perfil espacial observada por nós, tanto para as linhas  $np$  como para as linhas  $nd$ , indica que o processo relacionado à geração de um campo estático induzido por ionização é um dos mecanismos dominantes em nosso experimento.

De acordo com Okada [13], este campo estático induzido pode ser estimado considerando que, em uma escala temporal curta, os elétrons são livres para se moverem e os íons permanecem praticamente em repouso. Íons e elétrons sofrem interação colombiana, e a velocidade inicial dos elétrons é considerada constante. De forma que o valor máximo do campo elétrico macroscópico induzido é dado por [13]:

$$E_{rad,max} = 1,8 \times 10^3 (E_k)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N_i}{r_0}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

## 2.2 Cálculo de $\chi^{(3)}$

---

onde  $E_k$  é a energia cinética inicial dos elétrons fotoionizados,  $N_i$  é a densidade inicial de íons, e  $r_0$  é a cintura do feixe de laser no foco.

Com estas informações podemos estimar o valor do campo elétrico estático máximo gerado no nosso experimento. A densidade de íons na célula de Rb é de aproximadamente  $10^{12} \text{cm}^{-3}$ , e a cintura do feixe é da ordem de  $30 - 50 \mu\text{m}$ . A energia cinética, que é dada por  $E_k = 3\hbar\omega - w_{ion}$ , onde  $w_{ion}$  é a energia de ionização, é estimada em  $3,2 \times 10^{-12} \text{ ergs}$ . Assim o campo elétrico estático máximo gerado por fotoionização no nosso experimento é  $E_{rad,max} \approx 3 \text{ KV/cm}$ . Este resultado está de acordo com as observações em Li,  $E_{rad,max} \approx 9 \text{ KV/cm}$  [13], e em Zn,  $E_{rad,max} \approx 5,2 \text{ KV/cm}$  [17]. Nesta discussão não consideramos o campo ac induzido pelo laser, pois um alargamento provocado pelo efeito Stark devido a presença deste campo seria simétrico o que não corresponde às nossas observações experimentais.

## 2.2 Cálculo de $\chi^{(3)}$

O mecanismo de um campo elétrico dc induzido por ionização, nos permite relacionar a geração de segundo harmônico com um processo não-linear via suscetibilidade de terceira ordem,  $\vec{\chi}^{(3)}$ , permitido na aproximação de dipolo elétrico [20]. Neste caso, o campo dc induz a GSH, via suscetibilidade de terceira ordem, e a polarização resultante é dada pela Eq. (2.5), onde as suscetibilidades  $\vec{\chi}_a^{(3)}$  e  $\vec{\chi}_b^{(3)}$  possuem dispersões diferentes, dependendo da direção da polarização resultante. Estas suscetibilidades podem ser determinadas utilizando o formalismo da matriz densidade, aplicado a um sistema de quatro níveis, exemplificado na Fig. 2.3, onde  $E_1$  e  $E_2$  são iguais e correspondem ao laser de excitação na frequência  $\omega_1 = \omega_2$ .  $E_3$  é o campo estático responsável pela quebra de simetria do meio, e  $E_4$  corresponde ao sinal de segundo harmônico gerado. Os níveis envolvidos são representados por  $5s$  (nível fundamental do Rb),  $np$ ,  $n''s$  (ou  $n''d$ ), e  $n'p$ . O nível  $np$  não está em ressonância com um fóton do laser de excitação e o nível  $n''s$  (ou  $n''d$ ), possui a mesma energia do nível  $n'p$ , isto é  $\delta = 0$  (o deslocamento foi feito para facilitar a visualização).

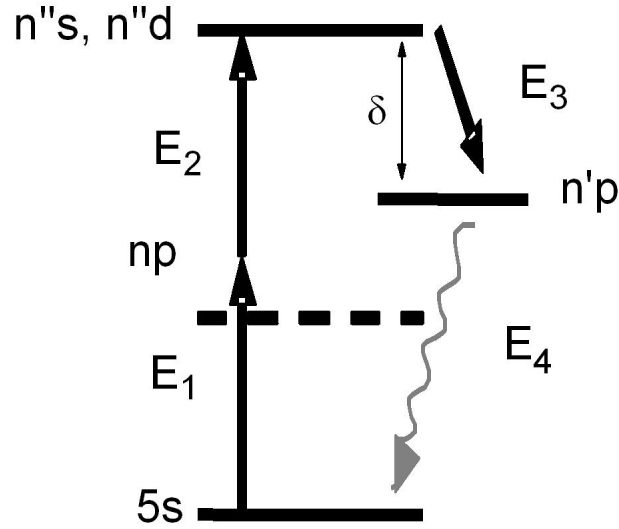


Figura 2.3: Representação do problema de quatro níveis.

A resolução analítica deste problema de quatro níveis é trabalhosa, principalmente considerando todas as possibilidades para os valores de  $n$ ,  $n'$  e  $n''$ . O processo de resolução é conhecido, e baseado no formalismo da matriz densidade. Nesta seção a resolução será apresentada considerando níveis específicos, isto é, considerando que conhecemos todos os níveis envolvidos no processo.

O operador hamiltoniano deste sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int} , \quad (2.8)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano do átomo livre, e o termo de interação, na aproximação de dipolo elétrico é dada por:

$$\hat{V}_{int} = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E} . \quad (2.9)$$

Utilizamos a equação de Liouville, Eq. (2.10), onde  $i$  e  $j$  são os estados envolvidos na transição.

$$\frac{d\rho_{ij}}{dt} = \frac{-i}{\hbar} [\rho, H]_{ij}. \quad (2.10)$$

Para os termos que descrevem as populações,  $i = j$ ,  $\rho_{ii}$ , temos:

$$\frac{d\rho_{ii}}{dt} = \frac{-i}{\hbar} [\rho, H]_{ii} = \frac{-i}{\hbar} [(\rho, H)_{ii} - (H, \rho)_{ii}] = \frac{-i}{\hbar} \sum_k (\rho_{ik} H_{ki} - H_{ik} \rho_{ki}). \quad (2.11)$$

Os termos  $\rho_{ij}$ , com  $i \neq j$ , descrevem as coerências induzidas no sistema, e tomando como exemplo os níveis representados na Fig. 2.3, são dados por:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{5s,np}}{dt} = \frac{-i}{\hbar} \{ & (E_{np} - E_{5s})\rho_{5s,np} - E_1(t)\mu_{5s,np}(\rho_{5s,5s} - \rho_{np,np}) \\ & - E_2(t)\mu_{np,n'd}\rho_{5s,n'd} + E_4(t)\mu_{5s,n'p}\rho_{n'p,np} \} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Para o nosso sistema de quatro níveis temos um conjunto de 10 equações acopladas, semelhantes as equações (2.11) e (2.12). Para facilitar a resolução deste sistema de equações algumas considerações são feitas:

- Consideramos termos até a primeira ordem nos campos:  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3 = E_s$
- Introduzimos as variáveis que oscilam lentamente no tempo, de forma que os termos fora da diagonal da matriz densidade, termos de coerência, são dados por:  $\rho_{ij} = \sigma_{ij} \exp(-i\omega t)$ , onde  $\sigma_{ij}$  varia lentamente.
- Utilizando a aproximação de onda girante, calculamos a resposta do sistema no regime estacionário, isto é, para  $\frac{d\rho_{ii}}{dt} = 0$  e  $\frac{d\sigma_{ij}}{dt} = 0$ .

Com estas aproximações o sistema de equações acopladas que tínhamos anteriormente pode ser simplificado e podemos encontrar  $\sigma_{n'p,5s}$ , que representa a coerência entre os estados  $n'p$  e  $5s$ . Esta transição é relacionada ao campo  $E_4$  correspondente à GSH. Conhecendo a relação (2.13), onde  $N$  é a densidade atômica,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  são as frequências



## 2.2 Cálculo de $\chi^{(3)}$

---

dos campos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  respectivamente, e  $\mu_{n'p,5s}$  é o momento de dipolo da transição entre os níveis  $n'p$  e  $5s$ .

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) = N\langle\mu\rangle = N\mu_{n'p,5s}\sigma_{n'p,5s}\exp(i(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)) \approx \chi^{(3)}(2\omega)E_1E_2E_3 \quad (2.13)$$

Podemos encontrar a forma geral da expressão para a suscetibilidade  $\chi^{(3)}$ , que é semelhante às expressões para as suscetibilidades  $\vec{\chi}_a^{(3)}$  e  $\vec{\chi}_b^{(3)}$ . Incluindo, fenomenologicamente, os termos de relaxação,  $\frac{1}{T_{ij}}$ , temos:

$$\vec{\chi}^{(3)}(2\omega) \approx \frac{\mu_{n'p,5s}\mu_{5s,np}\mu_{np,n''d}\mu_{n''c,n'p}\rho_{5s,5s}}{\epsilon_0 h^3} \times \quad (2.14)$$

$$\times [i(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n''d,5s} - \frac{1}{T_{n''d,5s}})]^{-1} [i(\omega_{np,5s} - \omega_1 - \frac{1}{T_{5s,np}})]^{-1} [i(\omega_4 + \omega_{n'p,5s} - \frac{1}{T_{n'p,5s}})]^{-1}$$

Podemos observar que a equação final para  $\vec{\chi}^{(3)}(2\omega)$  depende das ressonâncias entre o estado  $5s$  e os estados  $np$ ,  $n''d(n''s)$  e  $n'p$ . Além de ser proporcional aos momentos de dipolo elétrico,  $\chi^{(3)}(2\omega) \propto \mu_{n'p,5s}\mu_{5s,np}\mu_{np,n''d}\mu_{n''d,n'p}$ , onde  $\mu_{ij}$  tem a forma:

$$\mu_{ij} = \langle\Psi_i|e \cdot \vec{r}|\psi_j\rangle \quad (2.15)$$

$$\mu_{ij} = e\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_0^\infty r^2 dr R_{n_i l_i}^*(r) r^l \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i}^{m_i^*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi)$$

As integrais radiais são tabeladas e as angulares podem ser resolvidas utilizando os coeficientes de Clebsch-Gordan.

Esta forma da susceptibilidade, Eq. (2.14), não considera todas as possibilidades de estados que podem estar envolvidos no problema de quatro níveis, pois, no nosso caso, conhecemos os estados que podem contribuir. Porém uma forma mais geral desta susceptibilidade,  $\vec{\chi}^{(3)}$ , pode ser encontrada na Ref. [20], onde os resultados consideram um somatório sobre todas as possíveis combinações de estados que podem estar envolvidos

## 2.2 Cálculo de $\chi^{(3)}$

---

no processo de excitação, em particular os valores de  $\vec{\chi}_a^{(3)}$  e  $\vec{\chi}_b^{(3)}$ , com suas respectivas probabilidades.

# Capítulo 3

## Experimento e Resultados

Neste capítulo descrevemos nosso sistema experimental, suas principais características, e as técnicas utilizadas. Apresentamos os resultados obtidos no processo de geração de segundo harmônico em um vapor constituído de átomos de rubídio. Em particular, serão apresentados resultados detalhados para estados com número quântico principal,  $n$ , entre 11 e 17 e para as linhas  $p$  e  $d$ , em função da densidade atômica e da intensidade de excitação.

### 3.1 Montagem experimental

O sistema experimental utilizado é mostrado na Fig. 3.1. O feixe para excitação dos átomos de rubídio é gerado por um laser de corante, sintonizável e pulsado, o qual é bombeado pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, modelo *Surelite* (Continuum). O feixe é focalizado em uma célula cilíndrica de Pirex, medindo 5 *cm* de comprimento e 3 *cm* de diâmetro, que contém uma mistura de  $^{85}\text{Rb} + ^{87}\text{Rb}$ , na proporção encontrada na natureza (72% de  $^{85}\text{Rb}$  e 28% de  $^{87}\text{Rb}$ ). A célula está contida em um forno caseiro com aberturas para entrada e saída do feixe, e suas janelas são mantidas a uma temperatura em torno de 25 K maior que o interior da célula para evitar a deposição de átomos de Rb. O sinal de segundo harmônico gerado na célula é emitido coerentemente, na direção paralela ao feixe fundamental. Este sinal é analisado por um monocromador, modelo 1681A (Instruments S.A.), localizado aproximadamente a 0,5 *m* da saída do forno, e

### 3.1 Montagem experimental

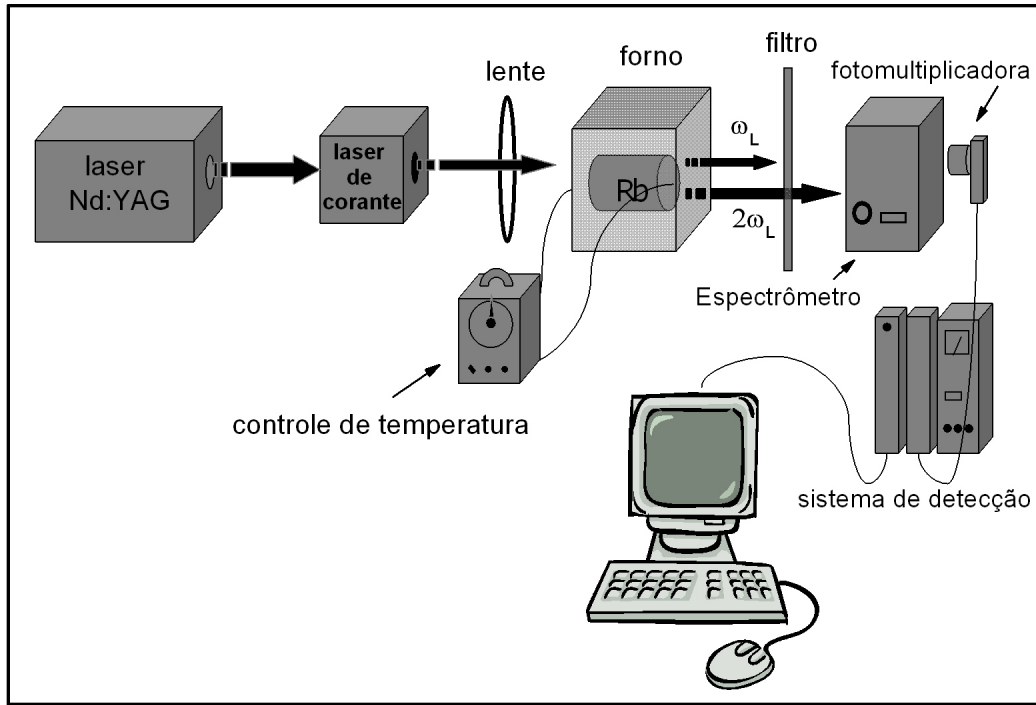


Figura 3.1: Esquema do sistema experimental.

a detecção do sinal é feita por uma fotormultiplicadora, modelo 1P28. Na entrada do monocromador utilizamos filtros para bloquear o feixe fundamental. O sinal é processado por um sistema integrador boxcar, módulo SR250 da Stanford Research Systems que também fornece o software, SR272, utilizado para leitura dos dados. Para conectar o sistema de detecção ao computador utilizamos o módulo SR245 e uma placa PCI-GPIB da National Instruments.

O laser de corante [25], cuja cavidade foi montada por nós, é excitado transversalmente utilizando uma lente cilíndrica de distância focal 10 *cm* e tem como meio ativo o corante Rondamina 640B, diluído em metanol, com concentração  $1,5 \times 10^{-4}$  *M*. Como elemento dispersivo utilizamos uma grade de difração, com 1800 ranhuras por milímetro, em montagem rasante [26] conectada a um espelho móvel para sintonização. A primeira ordem de difração da grade, que retorna para o meio ativo, é responsável pelo processo de emissão estimulada, e a ordem zero é utilizada como saída do laser. O esquema experimental do sistema laser de corante-amplificadores é mostrado na Fig. 3.2. O oscilador, cuja cavidade

### 3.1 Montagem experimental

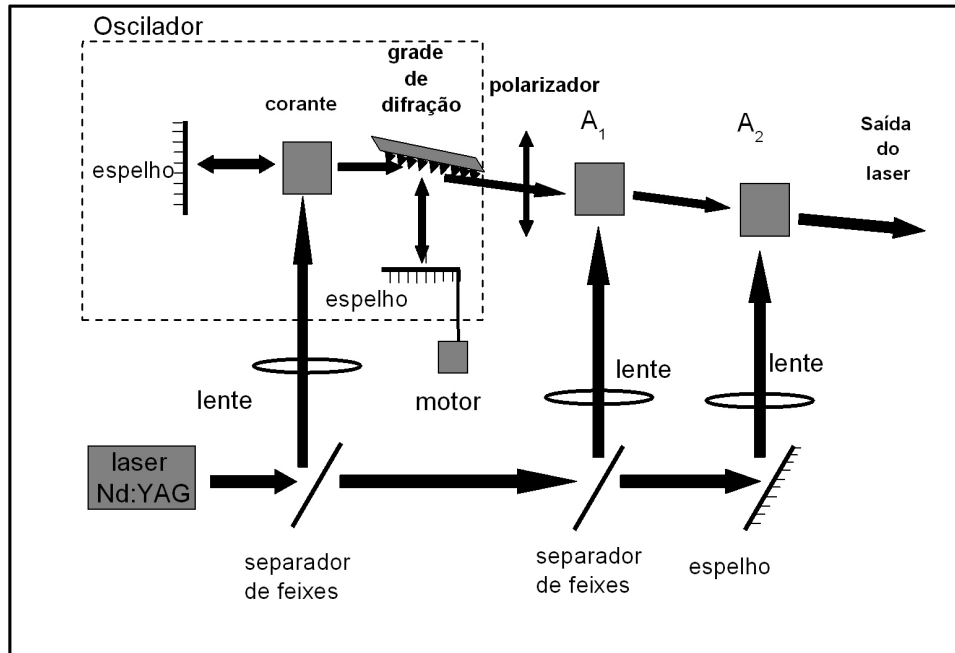


Figura 3.2: Esquema experimental do sistema: laser de corante-amplificadores.

apresenta um comprimento total de aproximadamente  $20\text{ cm}$ , é destacado nesta figura. Para a sintonização em frequências variamos o ângulo de retorno da primeira ordem de difração conectando um motor de passos, por um sistema de engrenagem, ao parafuso micrométrico do espelho de retorno. Na saída do laser utilizamos um polarizador de forma que o feixe, linearmente polarizado, é enviado a dois amplificadores que são representados por  $A_1$  e  $A_2$  na Fig. 3.2. Estes amplificadores também são excitados transversalmente com lentes cilíndricas de  $10\text{ cm}$  de distância focal, e têm como meio ativo Rondamina 640B, diluído em etanol, com concentração  $1,2 \times 10^{-5}M$ . Os parâmetros típicos do sistema laser-amplificadores são: banda de emissão de  $590 - 620\text{ nm}$ , taxa de repetição de  $5\text{ Hz}$ , duração de pulso de  $5\text{ ns}$ , largura de linha de aproximadamente  $0,6\text{ cm}^{-1}$  e potência média em torno de  $1,0\text{ mW}$ .

A largura de linha é medida observando as franjas de interferência do feixe amplificado, após a passagem por um etalon de  $1,25\text{ cm}^{-1}$  de *free spectral range*. A fig. 3.3 mostra a variação da intensidade das franjas de interferência, em uma posição fixa após o etalon, conforme o laser de corante é sintonizado. Fazendo uma média da largura dos picos

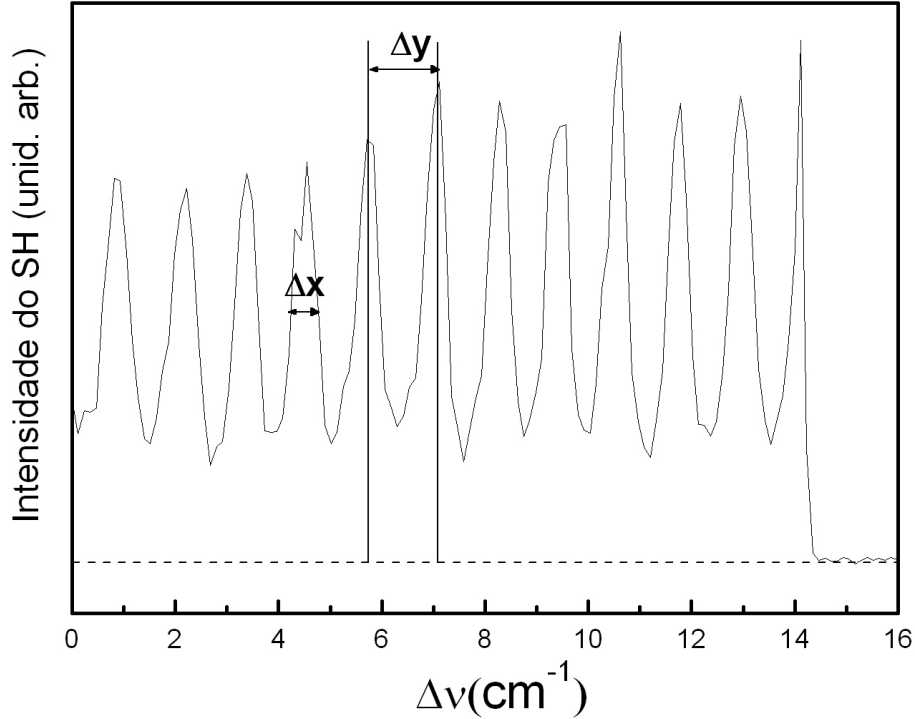


Figura 3.3: Franjas de interferência:  $\Delta x$  é a largura do pico e  $\Delta y$  a distância entre eles.

( $\Delta x$ ) e da distância entre eles ( $\Delta y$ ) obtemos o valor médio da largura de linha do laser,  $\delta \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$ .

Para calibração do laser de corante utilizamos um duplo espectrômetro, com fendas de  $100 \mu\text{m}$  o que corresponde a uma resolução de  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ . Medimos o comprimento de onda e a intensidade do feixe para cada posição do parafuso micrométrico que controla o ângulo do espelho de retorno da primeira ordem de difração. Com estas medidas podemos construir as curvas apresentadas na Fig. 3.4: (a) variação da intensidade do laser de corante em função do comprimento de onda e (b) comprimento de onda para as diferentes posições do parafuso micrométrico de sintonização.

O feixe de laser de corante com um diâmetro de aproximadamente  $0,7 \text{ cm}$  é focalizado na célula com uma lente de distância focal  $30 \text{ cm}$ , e a cintura do feixe e o comprimento Rayleigh dentro da célula são estimados da ordem de:  $\omega_0 \approx 30 - 50 \mu\text{m}$  e  $z_0 \approx 8 \text{ mm}$ .

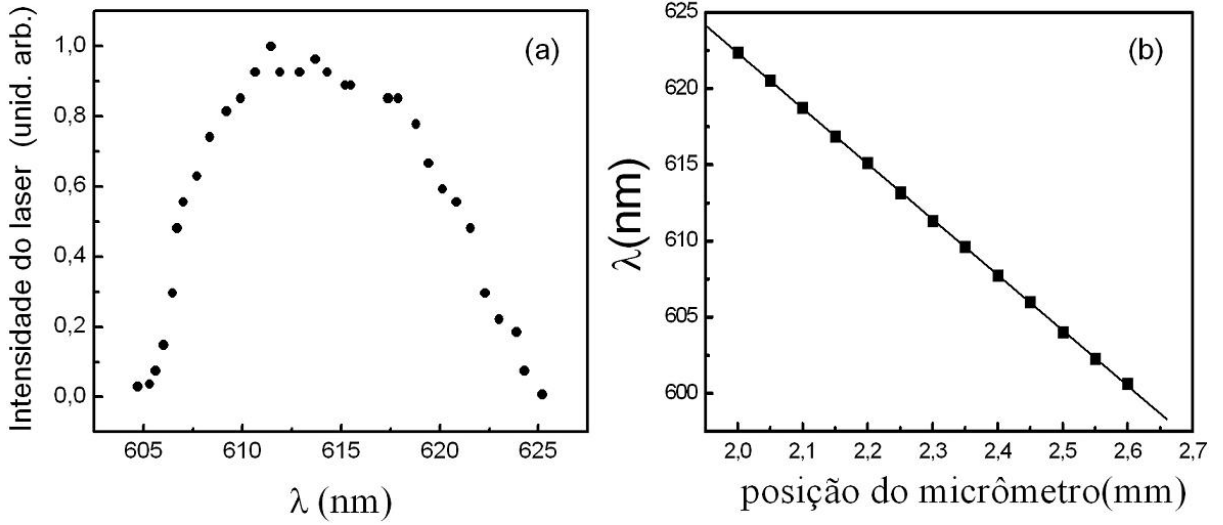


Figura 3.4: (a) Curva de intensidade do laser de corante; (b) Curva de calibração do laser de corante.

Para uma potência média de  $1,0 \text{ mW}$  a intensidade máxima correspondente é da ordem de  $I_{max} \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ .

A variação da densidade de átomos de rubídio na célula é feita através do controle da temperatura do forno. A temperatura é medida por um termopar do tipo *chromel-alumel* fixado externamente em uma posição central da célula que permite a determinação da temperatura com um erro de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ . A densidade atômica é determinada utilizando a relação (3.1), proposta por A. Gallagher [27]:

$$\log_{10}(N) = -\frac{A}{T} - (B + 1) \log_{10}(T) + C + 18,985, \quad (3.1)$$

onde  $N$  é a densidade atômica em  $\text{cm}^{-3}$ ,  $T$  é a temperatura em K, e as constantes  $A$ ,  $B$ , e  $C$  tem os seguintes valores: 4302; 1,5; e 11,722, respectivamente. Com isso, sabemos que na faixa de temperatura que trabalhamos,  $T$  variando de  $190$  a  $280^\circ\text{C}$ , a densidade atômica varia entre  $6 \times 10^{14}$  e  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Na tabela 3.1 mostramos os níveis atômicos do rubídio que serão relevantes nos nossos estudos apresentados na próxima seção. Os valores da energia do níveis foram obtidos na Ref. [28], e alguns, relativos aos níveis *ns*, foram estimados baseados nos nossos resultados experimentais, e estão marcados com \*.

### 3.1 Montagem experimental

---

Estado $nl$	J	Energia do nível ( $cm^{-1}$ )	Intervalo ( $cm^{-1}$ )
10d	3/2	32227,68	0,48
	5/2	32228,16	
12s	1/2	32295,04	
12p	1/2	32433,50	3,54
	3/2	32437,04	
11d	3/2	32514,93	0,30
	5/2	32514,93	
13s	1/2	32568*	
13p	1/2	32665,03	2,60
	3/2	32667,63	
12d	3/2	32724,68	0,25
	5/2	32724,93	
14s	1/2	32761*	
14p	1/2	32838,02	2,00
	3/2	32840,02	
13d	3/2	32883,21	0,20
	5/2	32883,41	
15s	1/2	32911*	
15p	1/2	32970,66	1,53
	3/2	32972,19	
14d	3/2, 5/2	33005,84	
16s	1/2	33028*	
16p	1/2	33074,59	1,24
	3/2	33075,83	
15d	3/2, 5/2	33102,39	
17s	1/2	33120*	
17p	1/2	33157,54	1,00
	3/2	33158,54	

Tabela 3.1: Níveis de energia do átomo de Rb. [28]



## 3.2 Resultados

O primeiro resultado que apresentamos corresponde à intensidade do sinal de segundo harmônico gerado pelo vapor de átomos de rubídio conforme variamos a frequência do laser de corante, na região de 600 a 620  $nm$ , com o monocromador fixo em 306  $nm$ . Para estas medidas utilizamos fendas de 2,5  $mm$  no monocromador o que corresponde a uma janela de 9  $nm$ , que é suficiente para que todo sinal gerado possa ser detectado. A figura 3.5 mostra todas as transições observadas entre o estado  $5s$  e os estados  $nl$ , com  $n$  variando entre 11 e 20 e  $l$  podendo ser  $s$ ,  $p$  ou  $d$ . Para estas medidas fixamos a temperatura da célula em 250°C, correspondendo a uma densidade atômica de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , e a intensidade do feixe de excitação em  $10 \text{ GW/cm}^2$ .

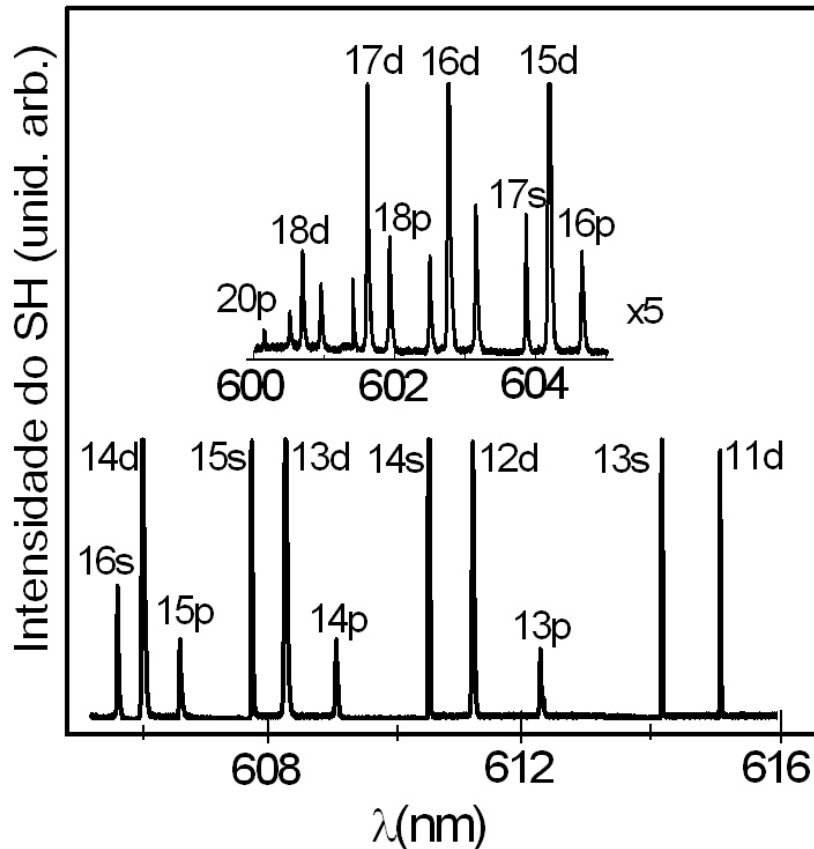


Figura 3.5: Espectro de excitação do Rb, correspondendo às ressonâncias por 2 fótons, na região de 600 a 616  $nm$ .  $N \approx 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ .

Estado	$\delta_0$
$ns$	3, 13
$np$	2, 65
$nd$	1, 35

Tabela 3.2: Valores dos defeitos quânticos associados ao átomo de Rb. [1]

Neste resultado observamos que o sinal de SH gerado quando o laser de excitação é ressonante por dois fótons com as transições  $5s \rightarrow nd$  e  $5s \rightarrow ns$  é mais intenso que o sinal quando temos a ressonância com as transições  $5s \rightarrow np$ . Esta diferença na intensidade das linhas  $np$  pode ser entendida considerando que as transições,  $5s \rightarrow np$ , são proibidas por absorção de dois fótons na aproximação de dipolo elétrico. Para melhor visualização das linhas  $np$ , na parte do espectro em que o comprimento de onda varia entre 606 e 616  $nm$ , as linhas  $ns$  e  $nd$  aparecem saturadas. Além disso, a forma com que os picos são nomeados em relação ao número quântico principal,  $n$ , é consequência do grande valor do defeito quântico associado aos níveis  $s$  e  $p$  do Rb. Os valores destes defeitos quânticos são dados pela expansão  $\delta(n) = \delta_0 + \frac{\delta_2}{(n-\delta_0)^2} + \frac{\delta_4}{(n-\delta_0)^4} + \dots$ , onde  $\delta_0$ ,  $\delta_2$  e  $\delta_4$  são constantes [1]. Nesta dissertação consideramos  $\delta(n) \approx \delta_0$ , e os respectivos valores para os níveis  $s$ ,  $p$  e  $d$  são mostrados na tabela 3.2. Este resultado também nos permite melhorar a calibração do laser de corante de forma que podemos sintonizar o laser exatamente na transição que queremos estudar com mais detalhes.

A figura 3.6 apresenta os espectros de excitação quando sintonizamos o laser de corante nas transições: (a)  $5s \rightarrow nd$ , para  $n=11, 12, 13$  e  $15$ , onde cada curva corresponde à média de três varreduras, e (b)  $5s \rightarrow np$ , para  $n=12, 13, 15$  e  $17$ , onde cada curva corresponde a uma única varredura. A intensidade do feixe de excitação e a densidade atômica são mantidas fixas em cada um dos casos, isto é, todas as curvas referentes às linhas  $nd$  (Fig.3.6(a)) foram obtidas para  $N \approx 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $I = 8 \text{ GW/cm}^2$ . Já para as linhas  $np$  (Fig. 3.6(b))  $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ . Cada curva corresponde à intensidade do sinal de segundo harmônico gerado em função de  $\Delta\omega = 2\omega_L - \omega_{nl-5s}$ , onde  $\omega_L$  é a frequência do laser de corante e  $\omega_{nl-5s} = (E_{nl} - E_{5s})/\hbar$ , sendo  $E_{nl}$  a energia do estado  $nl$  e  $E_{5s}$  a energia do estado fundamental do Rb. Isto é,  $\Delta\omega = 0$  corresponde à excitação

ressonante por 2 fótons do estado  $5s$  para o estado  $nl$  em um átomo de rubídio isolado. Para facilitar a comparação, cada curva está normalizada e deslocada verticalmente.

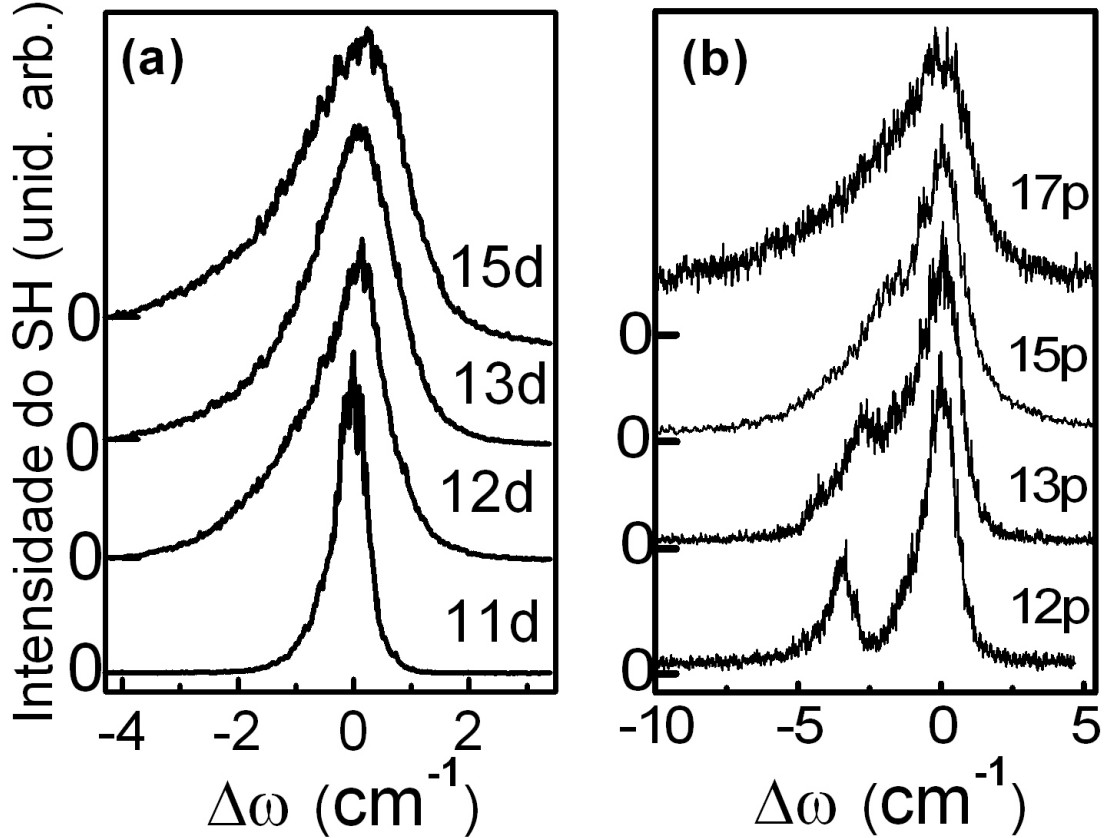


Figura 3.6: Espectro de excitação para os estados: (a)  $nd$  com  $n=11, 12, 13,$  e  $15$ .  $N \approx 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $I = 8 \text{ GW/cm}^2$ ; (b)  $np$  com  $n=12, 13, 15,$  e  $17$ .  $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ .

As curvas na Fig. 3.6 mostram claramente um alargamento das linhas de ressonância conforme o número quântico principal aumenta. Este alargamento é assimétrico apresentando uma asa para o lado de mais baixa energia do espectro. Esta assimetria independe da direção de varredura do laser de corante, isto é, aumentando ou diminuindo o comprimento de onda de excitação a assimetria aparece sempre no lado vermelho da ressonância. Na figura 3.6(a), correspondendo às linhas  $nd$ , as larguras de linha observadas variam de  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ , para o estado  $11d$ , praticamente limitada pela largura de linha do laser de corante, até  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  para o estado  $15d$ . Na figura 3.6(b), correspondendo às linhas  $np$ , a análise é diferente, já que neste caso conseguimos resolver os sinais relativos ao dubleto de

## 3.2 Resultados

---

estrutura fina,  $nP_{1/2}$  e  $nP_{3/2}$ , para algumas das linhas apresentadas. Para o nível  $12p$ , cuja separação entre o dubleto é da ordem de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$ , os dois picos são bem resolvidos. Conforme o número quântico,  $n$ , aumenta, a separação entre o dubleto diminui e uma superposição dos dois picos é observada ( $n = 13$  e  $15$ ). Já para o estado  $17p$ , onde a separação é da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , nas condições de densidade atômica e intensidade de excitação da Fig. 3.6(b), só um pico largo é observado. Embora para as linhas  $np$  a superposição dos dois picos do dubleto encubra, em parte, a real largura dos picos, as curvas indicam um maior alargamento da linha correspondente ao estado  $nP_{3/2}$ . Medidas do sinal gerado em função da densidade atômica, apresentados a seguir, mostram de forma mais clara este comportamento.

Conforme discutiremos no próximo capítulo, o alargamento, tanto das linhas  $nd$  quanto das linhas  $np$ , pode ser explicado quando consideramos o deslocamento dos níveis de energia do átomo de rubídio devido à interação de longo alcance entre átomos excitados. Para cada estado excitado,  $nl$ , estudamos o comportamento da intensidade do sinal gerado de segundo harmônico quando variamos a intensidade do laser de excitação e a densidade de átomos de rubídio. Os resultados obtidos para o estado  $13d$  são mostrados na figura 3.7, onde cada curva descreve a variação da intensidade do sinal de SH como função de  $\Delta\omega = 2\omega_L - \omega_{13d-5s}$ . Como nas figuras anteriores, cada curva corresponde a uma única varredura e todas as curvas são normalizadas e deslocadas verticalmente para facilitar a comparação.

Na figura 3.7(a) os espectros de excitação foram obtidos para uma densidade de Rb fixa,  $N \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , e três intensidades distintas do laser de corantes, I:  $8 \text{ GW/cm}^2$  (1),  $5 \text{ GW/cm}^2$  (2) e  $1 \text{ GW/cm}^2$  (3). Para uma intensidade de excitação de aproximadamente  $1 \text{ GW/cm}^2$  (curva 3), a forma da linha é praticamente simétrica e sua largura é da ordem de  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ . Quando aumentamos a intensidade de excitação a largura e a intensidade do sinal de SH cresce, chegando a uma largura de linha de aproximadamente  $2,0 \text{ cm}^{-1}$  para intensidades da ordem de  $8 \text{ GW/cm}^2$ . Além disso, a assimetria da linha se torna mais evidente apresentando um asa para o lado de baixas energias. Na figura 3.7(b) apresentamos os espectros de excitação para uma intensidade do feixe incidente,  $I_p \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ , e três densidades atômicas distintas, N:

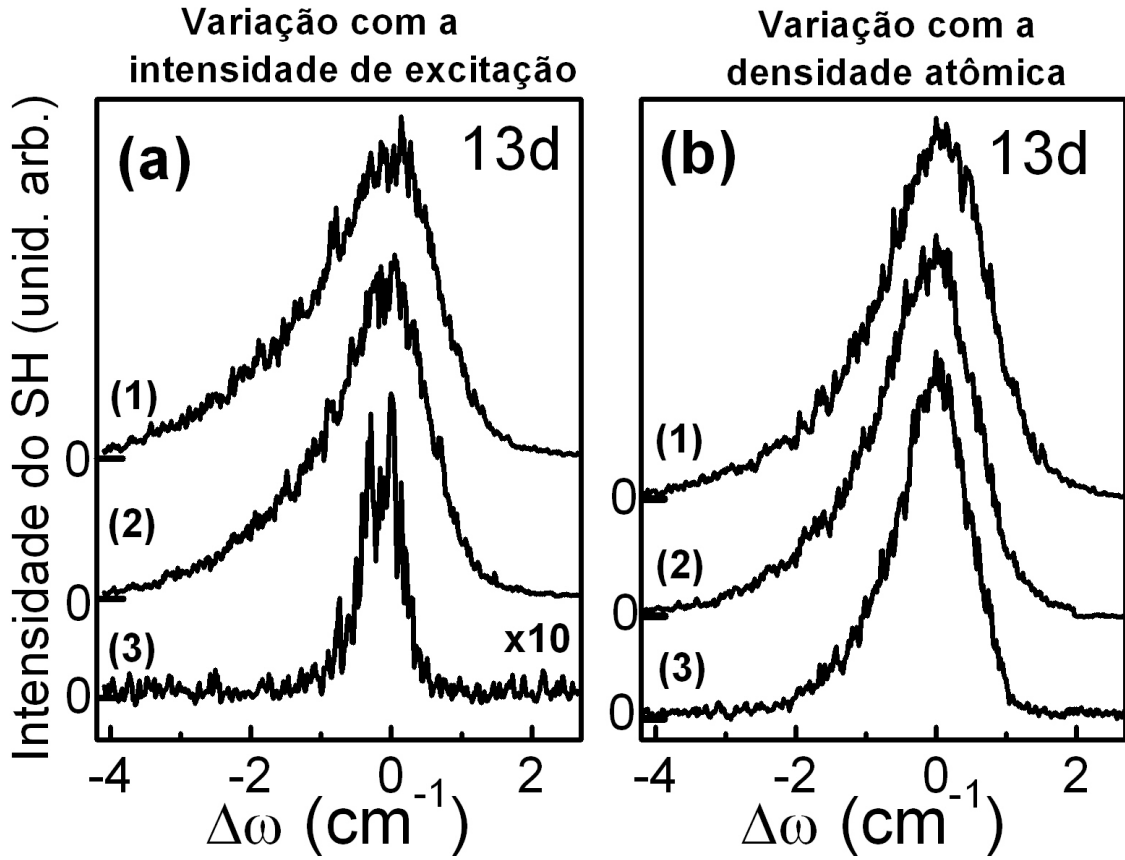


Figura 3.7: Espectro de excitação para o estado  $13d$ . (a)  $N \approx 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $I: 8 \text{ GW/cm}^2$  (1),  $5 \text{ GW/cm}^2$  (2), e  $1 \text{ GW/cm}^2$  (3); (b)  $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ ,  $N: 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (1),  $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (2), e  $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (3).

$5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (1),  $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (2) e  $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (3). Para a densidade mais baixa,  $N \approx 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (curva (3)), a largura de linha do sinal é de aproximadamente  $1,2 \text{ cm}^{-1}$  e quando aumentamos em 5 vezes a densidade,  $N \approx 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (curva (1)), a largura aumenta para  $1,9 \text{ cm}^{-1}$ . Para estas condições experimentais todas as curvas apresentam um alargamento assimétrico com uma asa para o lado de baixas energias. Este alargamento está de acordo com o fato de que nas duas situações, aumentando a intensidade de excitação ou densidade atômica, mais átomos participam do processo de excitação, com isso, a separação entre os átomos diminui levando a uma interação maior entre eles, e consequentemente, um maior deslocamento nos níveis de energia.

O comportamento da intensidade do sinal de SH em função da intensidade de excitação e da densidade atômica também foi investigado para os níveis  $np$ . Na figura 3.8 são apresentados os espectros de excitação em torno da linha  $15p$ , para uma densidade de

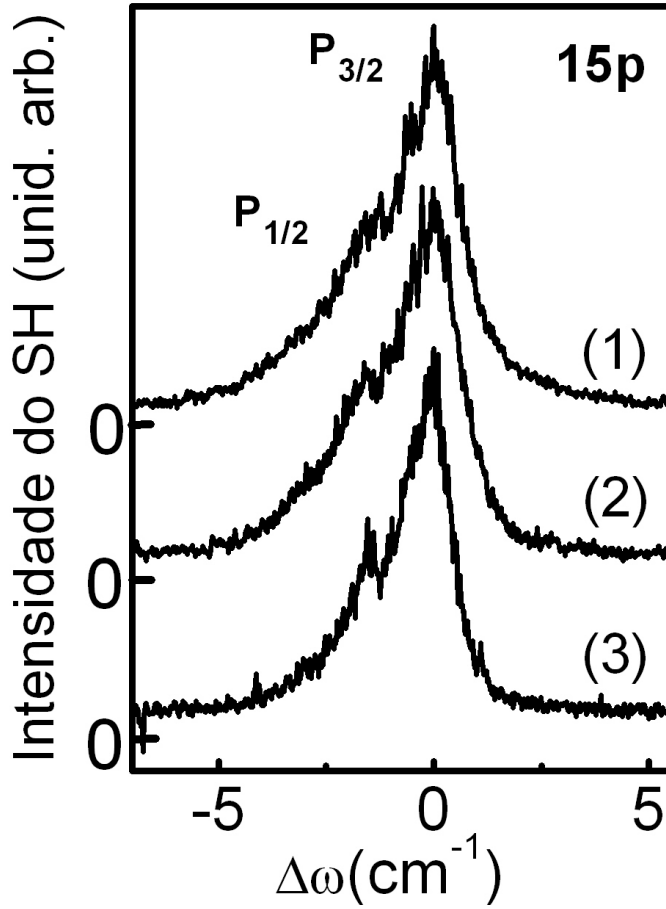


Figura 3.8: Espectro de excitação para o estado  $15p$ :  $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e I: (1)  $10 \text{ GW/cm}^2$ , (2)  $6 \text{ GW/cm}^2$  e (3)  $4 \text{ GW/cm}^2$ .

átomos de Rb fixa,  $N \approx 1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , e três intensidades de excitação distintas, I:  $10 \text{ GW/cm}^2$  (1),  $6 \text{ GW/cm}^2$  (2) e  $4 \text{ GW/cm}^2$  (3). Cada curva corresponde a uma única varredura e descreve a variação da intensidade do sinal de SH como função de  $\Delta\omega = 2\omega_L - \omega_{15P_{3/2-5s}}$ , onde  $\Delta\omega = 0$  corresponde à ressonância com o estado  $15P_{3/2}$ . Como nas figuras anteriores, as curvas são normalizadas e deslocadas verticalmente para facilitar a comparação. O duplete  $15P_{3/2}$  e  $15P_{1/2}$  apresenta uma separação de aproximadamente  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ , e devido à superposição deste picos a análise dos resultados torna-se difícil. Porém, alguns aspectos podem ser observados devido ao aumento da intensidade do laser de excitação: i) o aumento da superposição entre os picos, e ii) a diminuição da relação entre as intensidades do duplete. Na Fig. 3.8 observamos que na curva (3), relativa à intensidade da ordem de  $4 \text{ GW/cm}^2$ , o duplete ainda pode ser identificado, enquanto na

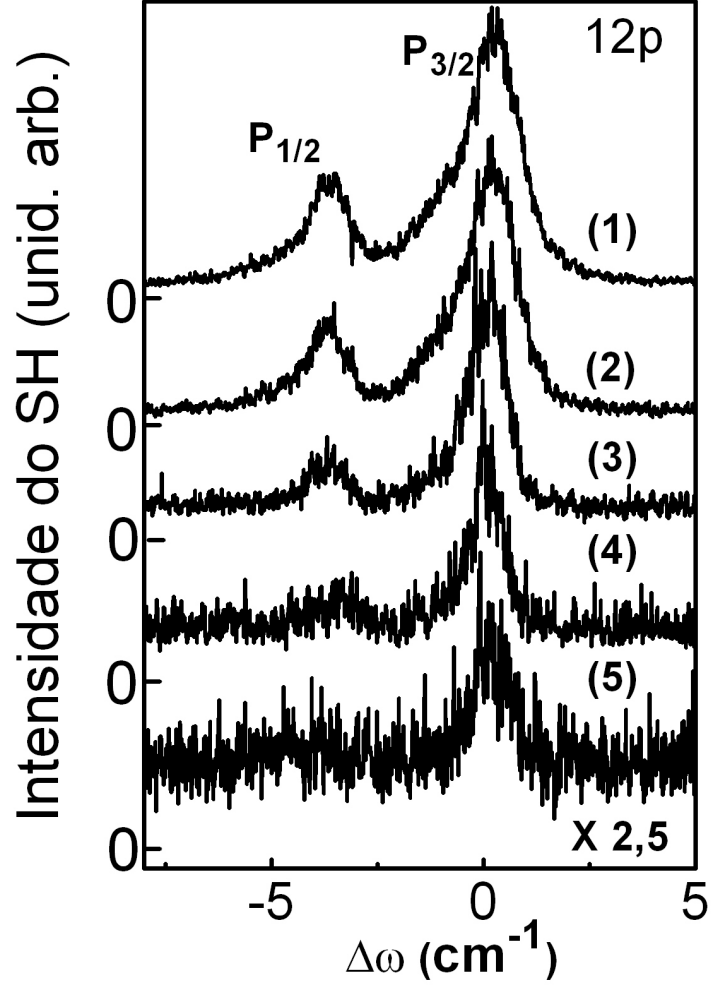


Figura 3.9: Espectro de excitação para o estado  $12p$ . com  $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , e  $N$ :  $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (1),  $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (2),  $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (3),  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (4), e  $3,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (5).

curva (1), referente a intensidade  $\approx 10 \text{ GW/cm}^2$ , dificilmente visualizamos os dois picos devido à grande superposição. Além disso, com o aumento da intensidade de excitação, o pico  $15P_{1/2}$  cresce mais rápido que o pico  $15P_{3/2}$ , logo, a razão entre as intensidades destes dois sinais,  $R = \frac{I_{15P_{3/2}}}{I_{15P_{1/2}}}$ , diminui.

Nas figuras 3.9 e 3.10 apresentamos o comportamento da intensidade do sinal de SH quando variamos a densidade atômica, para os estados  $12p$  e  $13p$ , respectivamente. Cada curva corresponde à variação da intensidade do sinal gerado em função da dessintonização,  $\Delta\omega$ , relativa ao pico  $nP_{3/2}$ . As curvas são normalizadas, deslocadas verticalmente e corres-

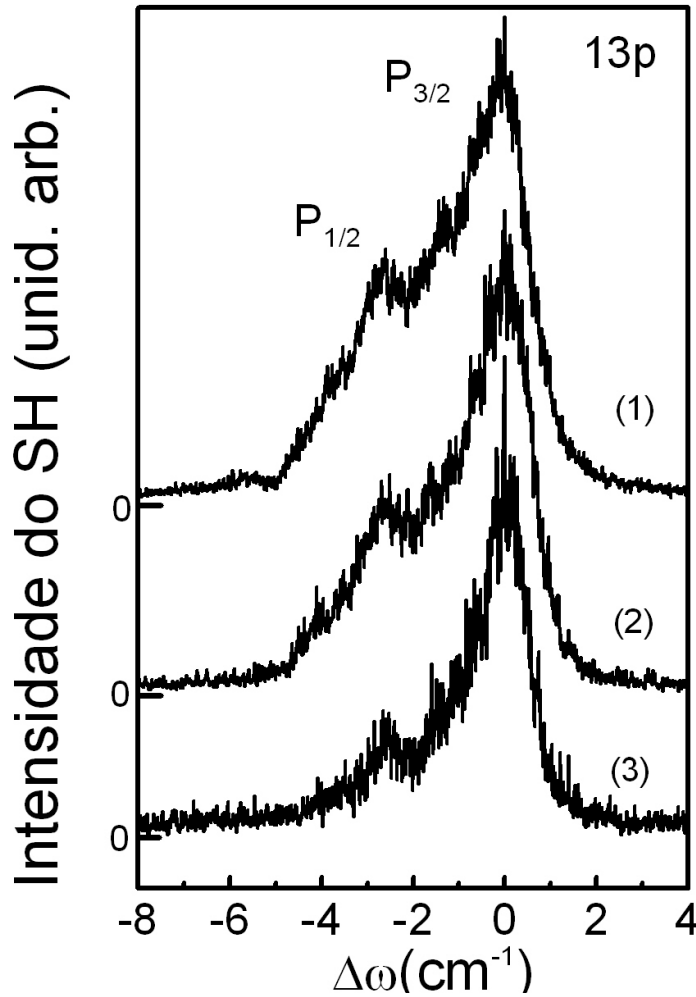


Figura 3.10: Espectro de excitação para o estado  $13p$  com  $I = 10 \text{ GW/cm}^2$ , e  $N$ :  $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (1),  $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (2),  $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (3).

pondem a uma única varredura. Neste resultado, os espectros de excitação foram obtidos para uma intensidade de excitação fixa,  $10 \text{ GW/cm}^2$ , e diferentes densidades atômicas.

Para o nível  $12p$  (Fig. 3.9), cuja separação entre os estados de estrutura fina é da ordem de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$ , nosso sistema resolve o dubleto, permitindo que o comportamento de cada pico,  $12P_{3/2}$  e  $12P_{1/2}$ , seja investigado separadamente. Podemos observar que o pico correspondente ao estado  $12P_{3/2}$  apresenta um comportamento semelhante aos níveis  $nd$ , alargando de forma assimétrica com uma asa para o lado de baixas energias, enquanto a largura de linha do pico referente ao estado  $12P_{1/2}$  praticamente não é afetada pelo aumento da densidade atômica. Este comportamento é melhor visualizado na Fig. 3.11,



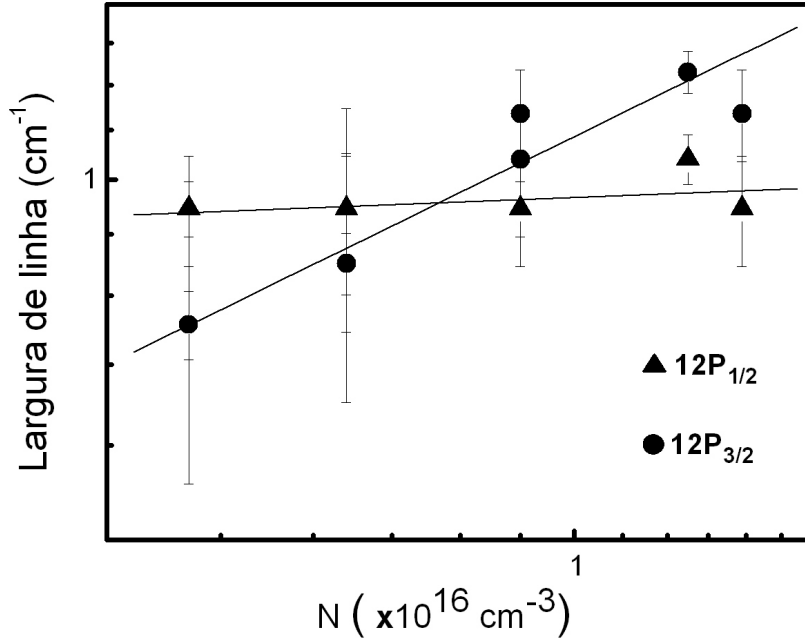


Figura 3.11: Largura de linha do dupletto:  $12P_{3/2}$  e  $12P_{1/2}$  em função da densidade atômica

onde apresentamos a largura de linha medida à meia altura, para cada pico, em função da densidade atômica. Apesar da grande barra de erro associada a cada medida, vemos uma tendência da largura da linha  $12P_{3/2}$  aumentar, enquanto a largura da linha  $12P_{1/2}$  tende a permanecer praticamente constante.

Para o nível  $13p$  (Fig. 3.10) a separação entre o dupletto de estrutura fina é da ordem de  $2,6 \text{ cm}^{-1}$  e, embora nosso sistema experimental possa resolver esta separação, o alargamento dos picos leva a uma superposição entre eles. Comparando os sinais devido à excitação dos estados  $12p$  e  $13p$ , para uma mesma intensidade do feixe incidente e mesma densidade atômica, curva (3) (Fig. 3.9) e curva (3) (Fig.3.10), respectivamente, podemos observar que o alargamento do pico  $13p$  é maior que o alargamento observado para o pico  $12p$ . Isto está de acordo com o resultado apresentado na Fig. 3.6, onde é claro o aumento da largura de linha dos picos devido ao aumento do número quântico principal, tanto para os estados  $nd$  como para os estados  $np$ . A superposição do dupletto, já observada

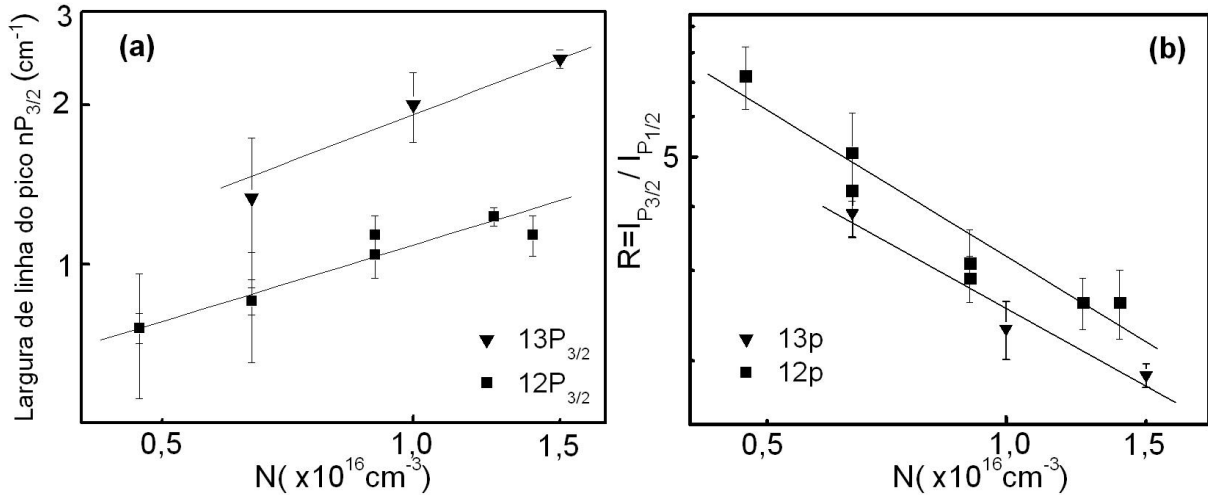


Figura 3.12: (a) Largura de linha dos picos:  $12P_{3/2}$  e  $13P_{3/2}$  em função da densidade atômica ; (b) Razão entre a intensidade do dubleto:  $nP_{3/2}$  e  $nP_{1/2}$ ,  $R = \frac{I_{nP_{3/2}}}{I_{nP_{1/2}}}$ , para os estados  $12p$  e  $13p$ , em função da densidade atômica.

para o nível  $13p$ , nos impede de analisar o sinal detalhadamente, entretanto o pico  $13P_{3/2}$ , apresenta de forma clara um alargamento assimétrico com uma asa para o lado de baixas energias, semelhante ao comportamento obtido para os estados  $nd$ .

Na Fig. 3.12(a) apresentamos a largura de linha medida para pico  $nP_{3/2}$  em função da densidade atômica, para os estados  $12p$  e  $13p$ . Para os dois estados é nítida a tendência de crescimento da largura de linha com o aumento da densidade atômica. Quando analisamos as retas, que correspondem a um ajuste linear dos pontos experimentais, temos uma inclinação de 0,5 para o nível  $12P_{3/2}$  e de 0,7 para o nível  $13P_{3/2}$ , indicando uma tendência do pico  $13P_{3/2}$  alargar mais rápido que o pico  $12P_{3/2}$ . Outro aspecto importante, observado nos resultados das figuras 3.9 e 3.10, está relacionado ao comportamento da intensidade de cada pico. Podemos observar, pela variação da relação sinal/ruído, que a intensidade do sinal, como um todo, cresce com o aumento da densidade atômica. Entretanto, o pico referente ao estado  $nP_{1/2}$  apresenta um crescimento mais rápido. Esta diferença

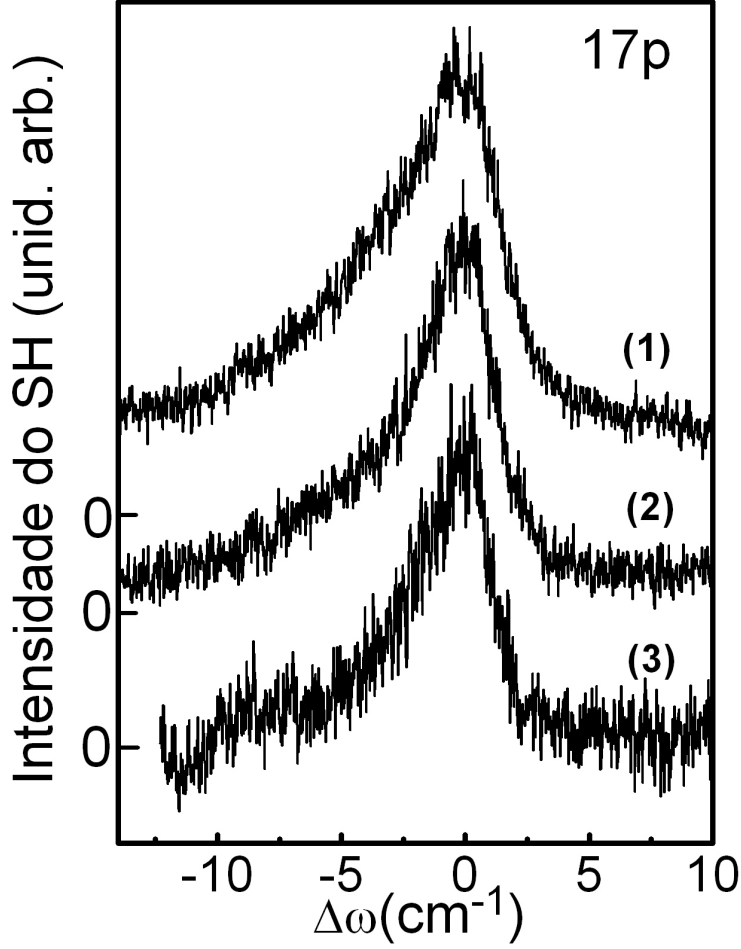


Figura 3.13: Espectro de excitação para o estados  $17p$  com  $I = 10GW/cm^2$ , e  $N$ :  $1,1 \times 10^{16} cm^{-3}$  (1),  $6,4 \times 10^{15} cm^{-3}$  (2),  $3,8 \times 10^{15} cm^{-3}$  (3).

na variação da intensidade dos dois picos é claramente verificada na Fig. 3.12(b), onde apresentamos a razão entre as intensidades,  $R = \frac{I_{nP_{3/2}}}{I_{nP_{1/2}}}$ , para os estados  $12p$  e  $13p$ , em função da densidade atômica. Para o estado  $12p$ , temos que, para uma densidade  $N \approx 5 \times 10^{15} cm^{-3}$ , a razão entre as intensidades é  $R \approx 7,2$ , enquanto que para  $N \approx 1,4 \times 10^{16} cm^{-3}$ ,  $R$  diminui para  $\approx 2,6$ . Para o estado  $13p$ , esta razão entre as intensidades também diminui com o aumento da densidade atômica, variando de  $R \approx 3,9$  quando  $N \approx 6,4 \times 10^{15} cm^{-3}$ , para  $R \approx 1,9$  quando  $N \approx 1,5 \times 10^{16} cm^{-3}$ . Esta variação na razão de intensidades está de acordo com o resultado mostrado na Fig. 3.8, para o estado  $15p$ .

Na Fig. 3.13, observamos o sinal de SH gerado para o nível  $17p$  em função de  $\Delta\omega = 2\omega_L - \omega_{17P_{3/2}-5s}$ , quando variamos a densidade atômica. Para este estado, a separação

## 3.2 Resultados

---

entre o dubleto é de aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ , e nossas condições experimentais (largura de linha do laser, densidade atômica e intensidade de excitação) não permitem a resolução dos picos. Porém, vemos claramente um comportamento semelhante aos estados  $nd$  e aos picos correspondentes ao estado  $12P_{3/2}$ , isto é, observamos um alargamento assimétrico, com uma asa para o lado de baixas energias, que cresce como aumento da densidade atômica.

# Capítulo 4

## Análise dos Resultados e Discussões

Neste capítulo analisamos os resultados experimentais obtidos, baseados no modelo de interação de longo alcance entre pares de átomos de Rydberg. Para isso, levantamos as curvas de potenciais referentes aos estados estudados experimentalmente usando um cálculo perturbativo. Procuramos evidenciar os aspectos experimentais importantes das linhas  $nd$  e  $np$  e discutimos de forma qualitativa os pontos relevantes, em cada caso, que apresentam concordância com o modelo proposto.

### 4.1 Interação entre átomos de Rydberg

Como descrito anteriormente, os átomos de Rydberg possuem uma alta polarizabilidade ( $P \propto n^{*7}$ ), e por isso são considerados um sistema ideal para se estudar interação de longo alcance, do tipo van-der-Waals, entre dipolos mutuamente induzidos. Gases e plasmas de átomos de Rydberg ultrafrios constituem um sistema esfriado translacionalmente porém, com uma considerável energia interna. Nos últimos anos, estes sistemas têm sido fortemente investigados, particularmente com relação à interação de longo alcance e os tipos de moléculas propostas. Dois tipos diferentes destas moléculas têm recebido grande atenção. Em um dos casos, o estado ligado é criado pela interação entre um átomo excitado e outro no estado fundamental ( $A + A^*$ ). Para  $l \geq 3$ , este tipo de molécula possui funções de onda muito complexas. É da forma espacial da função de onda que se origina o nome da molécula, "*trilobite*", por ser semelhante ao animal pré-histórico de

mesmo nome [29]. A previsão é que estas moléculas sejam diatômicas polares, e no caso homonuclear possuem momento de dipolo muito maior que uma molécula diatômica polar típica. Estas moléculas possuem duas características que as identificam: i) suas curvas de potencial (aproximação de Born-Oppenheimer) oscilam como funções de onda [29,30], e ii) a profundidade do potencial diminui com o aumento do número quântico principal [7]. Um outro tipo de estado molecular é formado pela interação a longa distância entre dois átomos de Rydberg excitados,  $(A^* + A^*)$  [31]. Neste caso o alargamento das linhas de ressonância cresce com o aumento da densidade atômica, e as curvas de potencial podem ser determinadas considerando uma interação eletrostática de longo alcance. A assinatura desta interação aparece como um alargamento nas linhas de ressonância, devido ao deslocamento dos níveis atômicos dos pares interagentes. O alargamento assimétrico, observado nos nossos resultados experimentais, é condizente com este modelo de interação de longo alcance entre pares de átomos. Na discussão feita neste capítulo utilizamos um tratamento para a interação de longo alcance entre átomos de Rydberg, já descrito na literatura, bem como, um programa de acesso livre para o cálculo dos coeficientes de dispersão que formam as curvas de potencial. Assim, nesta seção apresentamos de forma bem esquemática como é feita a classificação dos estados moleculares e o modelo de potencial de interação considerado. Para os estados  $nd$  e  $np$ , a análise dos resultados é feita na seção 4.2.

### 4.1.1 Classificação dos estados moleculares

Para cada par de átomos considerado, o potencial de interação é formado por um conjunto de curvas, cada uma correspondendo a uma das simetrias dos estados moleculares que o par pode assumir. Em geral, as operações de simetria consideradas para moléculas diatômicas [33] são: rotação sobre o eixo internuclear; reflexão ( $\sigma_v$ ) sob um plano contendo o eixo de rotação; e inversão ( $i$ ) das coordenadas espaciais em relação ao ponto central entre os dois átomos. Quando os sistemas atômicos respondem de forma semelhante às operações de simetria, eles podem ser associados a grupos de simetria que definem a classificação dos estados moleculares e os bons números quânticos a serem utilizados. A

#### 4.1 Interação entre átomos de Rydberg

$M$	Simetria	representação da assíntota $ns + ns$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$ n00\rangle$
$M$	Simetria	representação da assíntota $np + np$
2	$^1\Delta_g, ^3\Delta_u$	$ n11\rangle$
1	$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n11\rangle -  n10\rangle)$
1	$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n11\rangle +  n10\rangle)$
0	$^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_g^-$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n1-1\rangle -  n11^{-1}\rangle)$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$\sqrt{\frac{2}{3}} n10\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} n1-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} n11^{-1}\rangle$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} n10\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} n1-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} n11^{-1}\rangle$
$M$	Simetria	representação da assíntota $nd + nd$
4	$^1\Gamma_g, ^3\Gamma_u$	$ n22\rangle$
3	$^1\Phi_u, ^3\Phi_g$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n21\rangle -  n22\rangle)$
3	$^1\Phi_g, ^3\Phi_u$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n21\rangle +  n22\rangle)$
2	$^1\Delta_u, ^3\Delta_g$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( n20\rangle -  n22\rangle)$
2	$^1\Delta_g, ^3\Delta_u$	$\sqrt{\frac{8}{19}} n20\rangle + \sqrt{\frac{8}{19}} n22\rangle + \sqrt{\frac{3}{19}} n21\rangle$
2	$^1\Delta_g, ^3\Delta_u$	$-\sqrt{\frac{3}{38}} n22\rangle - \sqrt{\frac{3}{38}} n20\rangle + \frac{4}{\sqrt{19}} n21\rangle$
1	$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	$\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{7}{4\sqrt{55}}}( n20\rangle -  n21\rangle) + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{7}{4\sqrt{55}}}( n2-1\rangle -  n22^{-1}\rangle)$
1	$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	$\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{7}{4\sqrt{55}}}(- n20\rangle +  n21\rangle) + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{7}{4\sqrt{55}}}( n2-1\rangle -  n22^{-1}\rangle)$
1	$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	$\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{5}{4\sqrt{79}}}(- n20\rangle -  n21\rangle) + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{5}{4\sqrt{79}}}( n2-1\rangle -  n22^{-1}\rangle)$
1	$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	$\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{5}{4\sqrt{79}}}( n20\rangle +  n21\rangle) + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{5}{4\sqrt{79}}}( n2-1\rangle +  n22^{-1}\rangle)$
0	$^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_g^-$	$\frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}( n2-1\rangle -  n22^{-1}\rangle) + \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}( n22-2\rangle -  n22^{-2}\rangle)$
0	$^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_g^-$	$\frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}(- n2-1\rangle +  n22^{-1}\rangle) + \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}( n22-2\rangle -  n22^{-2}\rangle)$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$0, 4121( n2-1\rangle +  n22^{-1}\rangle) + 0, 5204( n22-2\rangle +  n22^{-2}\rangle) + 0, 3445 n20\rangle$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$-0, 1316( n2-1\rangle +  n22^{-1}\rangle) - 0, 2064( n22-2\rangle +  n22^{-2}\rangle) + 0, 9382 n20\rangle$
0	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	$-05593( n2-1\rangle +  n22^{-1}\rangle) + 0, 4320( n22-2\rangle +  n22^{-2}\rangle) + 0, 0331 n20\rangle$

Tabela 4.1: Estados moleculares de pares homonucleares para diferentes simetrias. [32,33], onde usamos a notação  $|n_2l_2m_2\rangle_{n_1l_1m_1} := |n_1l_1m_1\rangle|n_2l_2m_2\rangle$ .

## 4.1 Interação entre átomos de Rydberg

---

classificação do estado molecular é então determinada pela projeção do momento angular total,  $M = m_1 + m_2$ , sobre o eixo molecular, e pela resposta do sistema às operações de simetria.

A representação destes estados, seguindo Wigner e Witmer [32], é feita utilizando letras gregas associadas aos valores de  $M$ . Os estados podem ser, pela degenerescência, singleto,  $^1M$ , ou tripleto,  $^3M$ , e pela operação de reflexão (tipo espelho), par (*gerade*) ou ímpar (*ungerade*), se o estado for simétrico ou antissimétrico, respectivamente.

Na tabela 4.1 apresentamos os estados moleculares não-perturbados de dímeros homonucleares onde os dois átomos estão no mesmo estado:  $np + np$ ,  $nd + nd$  e  $ns + ns$ . São listados, para cada valor de  $M$ , o estado molecular, a simetria correspondente, e a representação das assintóticas do nível como combinação de estados dos átomos isolados  $|n, l, m_l\rangle$ . Pela tabela, vemos que o par  $ns + ns$  tem 2 estados, enquanto os pares  $np + np$  e  $nd + nd$ , apresentam 12 e 24 estados, respectivamente. Estados com o mesmo  $M$  e mesma simetria são assintoticamente degenerados.

### 4.1.2 Potencial de interação entre átomos de Rydberg

Para obter as curvas do potencial de interação entre os átomos correlacionados, é necessário calcular o potencial de interação para as assintóticas dos estados,  $nl + nl$ . Isto foi feito por Marinescu [34], para estados com baixos valores do número quântico principal, baseado nos termos assintóticos de interação descritos por Dalgarno e colaboradores [35]. Uma extensão deste tratamento para átomos de Rydberg com,  $n \approx 90$ , é feita por Singer e colaboradores [33]. Neste tratamento o potencial de interação é considerado de forma perturbativa e são desprezados o spin e a mistura no momento angular (*l - mixing*). Nesta dissertação consideramos este modelo para a análise dos resultados.

Consideramos que o hamiltoniano do sistema é dado pela Eq. (4.1):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) , \quad (4.1)$$

onde  $H_0$  é a energia dos átomos correlacionados (estados moleculares não perturbados) e  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  é o potencial de interação entre os átomos,  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  são as posições relativas



## 4.1 Interação entre átomos de Rydberg

---

de cada elétron em relação ao centro do átomo. A grandes distâncias interatômicas,  $R$ , podemos considerar que a energia de interação é um termo perturbativo na energia total, e então, expandir este potencial como uma soma infinita de potências de  $1/R$  [35], como mostrado na Eq. (4.2).

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{R^n} = \sum_{l,L=1}^{\infty} \frac{V_{l,L}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{R^{l+L+1}}, \quad (4.2)$$

onde  $V_{l,L}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , tem a forma:

$$V_{l,L}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{(-1)^L 4\pi}{\sqrt{(2l+1)(2L+1)}} \sum_m \sqrt{\binom{l+L}{l+m} \binom{l+L}{L+m}} r_1^l r_2^L Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{L-m}(\hat{r}_2) \quad (4.3)$$

onde  $\binom{n}{k} = n!/(k!(n-k)!)$  é o coeficiente binomial e  $Y_{lm}(\hat{r})$  é o harmônico esférico. Assim, para as equações (4.2) e (4.3) serem avaliadas, as funções de onda do elétron dos dois átomos não devem sofrer overlap, permitindo que interações de troca e de carga possam ser desprezadas. Este é o caso se  $R$  é maior que o raio de Le Roy ( $R_{LR}$ ),  $R > R_{LR} \simeq 5n^2$ . Então o deslocamento de energia devido a interação de longo alcance pode ser calculado usando teoria de perturbação, tomando a Eq. (4.2) como uma perturbação para o Hamiltoniano do caso assintótico não interagente. O somatório considerado na expansão da Eq. (4.2), pode ser explicitado, e a representação do potencial de interação de forma simplificada, desprezando os efeitos de estrutura fina, pode ser escrita como:

$$V(R) = -\frac{C_5}{R^5} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_7}{R^7} - \frac{C_8}{R^8} + \dots \quad (4.4)$$

Os  $C$ 's são os coeficientes de dispersão, que são calculados usando teoria de perturbação até segunda ordem. Uma expressão analítica para estes coeficientes em função de  $n$  é dada nas Ref. [33, 34]. Para a interação tipo  $nd + nd$ , a correção de energia considera todos os termos explicitados na Eq. (4.4), e a determinação destes coeficientes, assim como aqueles de ordem mais alta que apresentam pequenas contribuições, tornam esta simetria mais complicada de ser determinada. Para interações do tipo  $np + np$  e  $ns + ns$ , alguns dos termos explicitados já não contribuem.

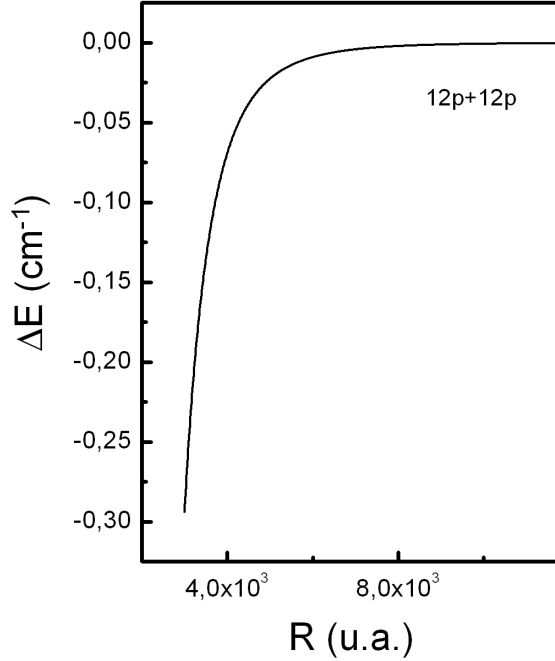


Figura 4.1: Curva de potencial  $12p + 12p$ ; simetria:  $M=1$ , singleto e par. (u.a.= unidade atômica =  $0,5 \times 10^{-8}$  cm)

Para encontrar estes coeficientes é necessário diagonalizar a matriz de primeira ordem na correção de energia e então expandir os auto-valores em potências de  $1/R$ . Este processo deve ser feito para cada simetria molecular que pode ser obtida do estado considerado. Nesta dissertação os valores numéricos dos coeficientes de dispersão foram obtidos utilizando a interface <http://quantendynamik.physik.uni-freiburg.de/potcalc.htm> [36], citada na referência [33]. Nesta interface indicamos qual o átomo em estudo, o estado atômico  $(n, l)$ , e as simetrias associadas a este estado  $(M, \sigma)$ . Para cada simetria o site nos fornece os coeficientes não-nulos necessários para a construção da curva de potencial característica. Como exemplo, para a interação  $12p + 12p$ , indicamos no site o elemento, rubídio, o nível atômico,  $12p$ , e a simetria:  $M=1$ , singleto e par. O site nos fornece o valor dos coeficientes até segunda ordem na teoria de perturbação:  $C_5$ ,  $C_6$ , e  $C_8$ . Assim os valores destes coeficientes dependem explicitamente da simetria molecular: para o caso  $np + np$ , temos 12 estados moleculares, agrupados em 6 pares, cada par tendo um mesmo

coeficiente de dispersão. Utilizando o software *Mathcad* encontramos os valores numéricos de  $V(R)$ , de acordo com a Eq. (4.4), e geramos a curva de potencial mostrada na Fig.4.1.

As curvas de potenciais envolvendo todos os estados que estudamos experimentalmente foram feitas, seguindo o procedimento descrito acima. Em geral, é apresentada a correção da energia ( $\Delta E$  em  $cm^{-1}$ ), com relação a um determinado estado molecular assintótico, em função da distância interatômica em unidades atômicas,  $1 u.a. = 0,5 \times 10^{-8} cm$ .

## 4.2 Análise dos resultados

Na Fig. 4.2 e 4.3 apresentamos as curvas de potencial em função da distância interatômica de um par de átomos de Rb em diferentes estados. Nosso objetivo é analisar a contribuição, dos dois tipos de moléculas de Rydberg,  $A^* + A^*$  ou  $A + A^*$ , no processo de interação envolvendo estados  $nd$  e  $np$ , respectivamente.

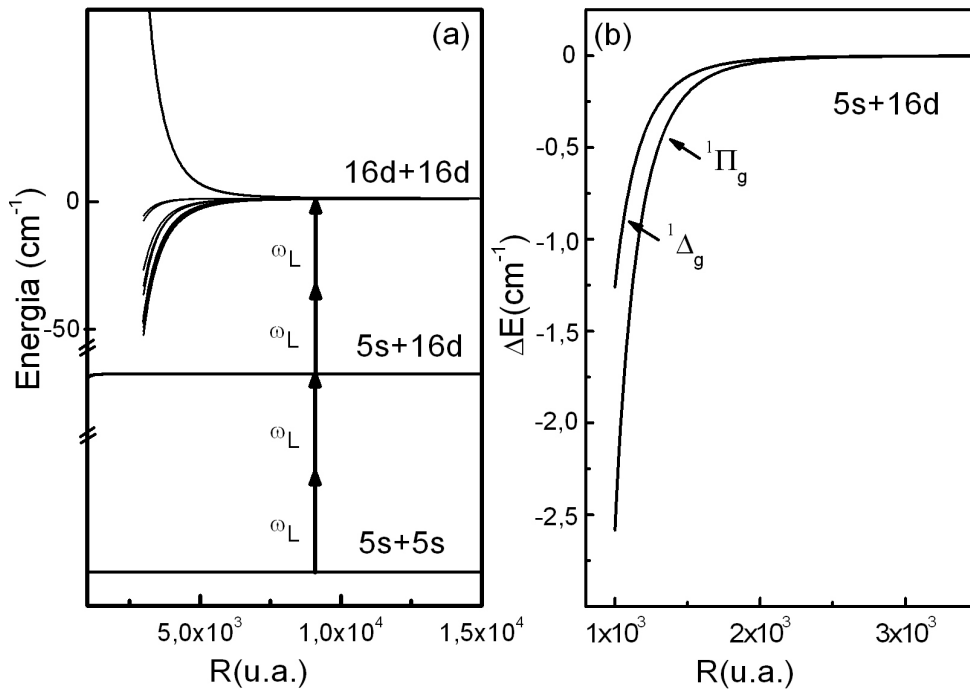


Figura 4.2: Energia de interação dos pares (a)  $16d + 16d$ ,  $16d + 5s$ , e  $5s + 5s$  em função da distância interatômica, (b)  $16d + 5s$  numa escala diferente de distância interatômica para facilitar a visualização.

## 4.2 Análise dos resultados

Na Fig. 4.2(a) apresentamos a curva de potencial em função da distância interatômica para os pares: i)  $16d + 16d$ , representando a interação entre dois átomos excitados de Rydberg, ii)  $16d + 5s$ , um átomo excitado e outro no estado fundamental, e iii)  $5s + 5s$ , dois átomos no estado fundamental. Uma ampliação da região em torno de  $R \approx 1 \times 10^3 u.a.$  para o par  $16d + 5s$  é apresentada na Fig. 4.2(b).

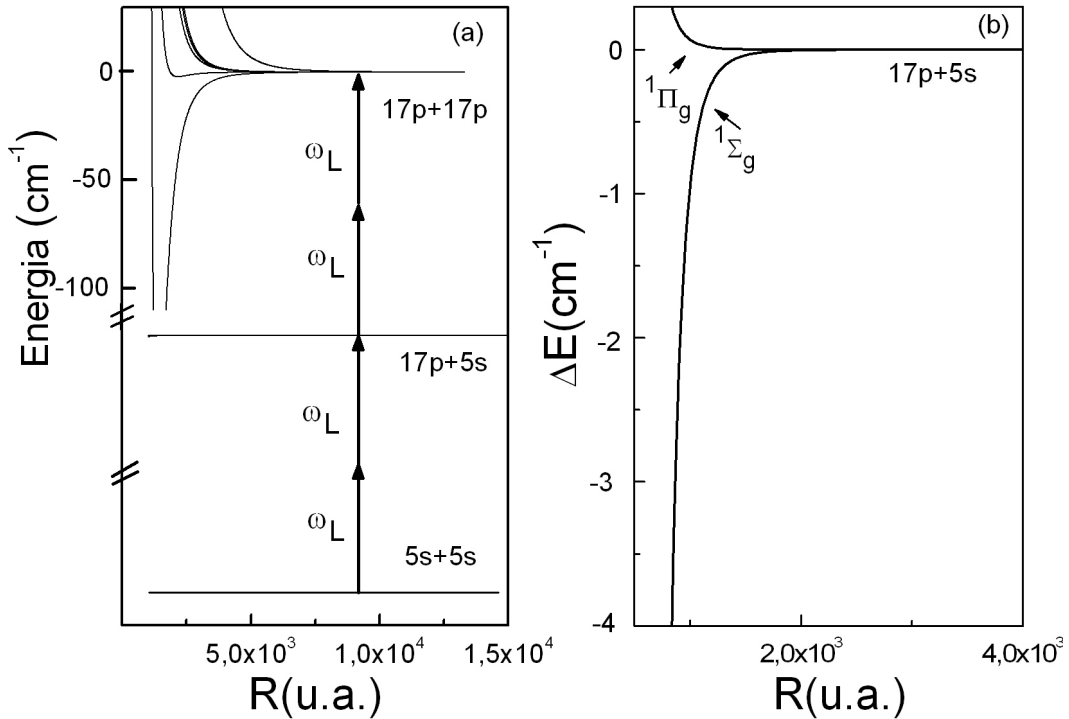


Figura 4.3: Energia de interação dos pares (a)  $17p + 17p$ ,  $17p + 5s$  e  $5s + 5s$  em função da distância interatômica, (b)  $17p + 5s$  numa escala diferente de distância interatômica para facilitar a visualização

A Fig. 4.3(a) mostra as curvas de potencial em função da distância interatômica para os pares  $17p + 17p$ ,  $17p + 5s$  e  $5s + 5s$ , e uma ampliação da região em torno de  $R \approx 1 \times 10^3 u.a.$  para o par  $17p + 5s$  é vista na Fig. 4.3(b).

Nos dois casos, envolvendo estados  $nd$  e  $np$ , podemos observar claramente que a interação entre os pares de átomos,  $nd + nd$  ou  $np + np$ , ocorre para distâncias interatômicas muito maiores que a interação entre pares envolvendo um átomo no estado excitado e um átomo no estado fundamental. Isto é, um deslocamento de energia da ordem de  $3 \text{ cm}^{-1}$  para o par  $16d + 16d$  ocorre para distâncias interatômicas  $R \approx 6 \times 10^3 u.a.$ , enquanto que

## 4.2 Análise dos resultados

---

para o par  $16d + 5s$  um deslocamento desta ordem só é observado para  $R \approx 1 \times 10^3 u.a.$ . Os valores de  $R$  envolvendo os níveis  $np$ , para um  $\Delta E \approx 3 cm^{-1}$  são: para o par  $17p+17p$ ,  $R \approx 4 \times 10^3 u.a.$  e para o par  $17p + 5s$ ,  $R \approx 9 \times 10^2 u.a.$

Uma estimativa da contribuição de cada tipo de molécula ( $A^* + A^*$  ou  $A^* + A$ ) em nossos experimentos pode ser feita considerando que a distância média entre os átomos varia como:  $R \propto (N_{Ry})^{-1/3}$ . Comparando com as distâncias interatômicas experimentais, temos que, para os níveis  $nd$  o alargamento é observado para  $N \approx 10^{15} cm^{-3}$  o que corresponde a uma distância média entre os átomos de  $2 \times 10^3 u.a.$ . Este valor é o dobro da distância interatômica onde a interação do tipo  $A^* + A$  começa a ser observada, e duas vezes o  $R_{LR}$ , para  $n = 16$ .

Para estimar a densidade de átomos excitados para estados  $nd$ , consideramos que a probabilidade de excitação é proporcional a:  $\sigma_1 F \frac{1}{\Delta E} \sigma_1 F \frac{1}{\Delta \tau_p}$  [37]. Nesta expressão  $\sigma_1 = \sigma_{PI} \frac{\Delta n}{\Delta \omega}$  [1], onde  $\sigma_{PI}$  corresponde à seção de choque de ionização ressonante por um fóton,  $\Delta n$  é a separação entre níveis adjacentes e  $\Delta \omega$  é a resolução do laser. Para o Rb  $\sigma_{PI} = 0,1 \times 10^{-18} cm^2$  [1],  $F$  corresponde ao fluxo de fótons,  $\Delta \tau_p$  à duração de um pulso e  $\Delta E$  à diferença de energia entre a energia de um fóton do laser e o nível de energia mais próximo. Para nossos parâmetros experimentais:  $F = 0,2 \times 10^{20} cm^{-2}$ ,  $\Delta \tau_p = 5 \times 10^{-9} s$  e  $\Delta E \approx 3000 cm^{-1}$ , podemos estimar uma probabilidade de excitação da ordem de 1%. Temos então, uma densidade de átomos de Rydberg  $N_{Ry} \approx 10^{13} cm^{-3}$ . Para esta densidade a distância média entre os átomos excitados corresponde a uma distância interatômica da ordem de  $6 \times 10^3 u.a.$ , quando a interação do tipo  $A^* + A^*$  já é observada. Estes resultados indicam que o alargamento observado para as linhas  $d$  deve ter como maior contribuição a interação do tipo  $A^* + A^*$ . A análise dos resultados para as linhas  $nd$  será apresentada a seguir, deixando mais evidente esta contribuição.

Para os estados  $np$ , o alargamento das linhas é observado para densidade atômicas da ordem de  $10^{16} cm^{-3}$ , o que corresponde a  $R \approx 9 \times 10^2 u.a.$ . Considerando que, também para as linhas  $np$ , 1% dos átomos são excitados, a distância interatômica média entre os átomos excitados é  $R_{17p,17p} \approx 4 \times 10^3 u.a.$ . Estes dois valores,  $4 \times 10^3 u.a.$  e  $9 \times 10^2 u.a.$ , são da ordem das distâncias interatômicas onde a interação entre os pares  $A^* + A^*$  e  $A^* + A$ , respectivamente, começam a se manifestar. Isto indica que, no caso das linhas  $p$ , os dois

tipos de interação podem contribuir. Uma discussão mais detalhada sobre as linhas  $np$  será feita a seguir.

### 4.2.1 Análise dos estados $nd$

Para entender os resultados encontrados referentes às linhas  $nd$ , analisamos o processo de geração de segundo harmônico de acordo com o modelo de campo estático induzido pelo laser, descrito no capítulo 2, onde a quebra de simetria macroscópica resulta da presença de um campo de gerado por ionização de multifótons dos átomos. Apesar da presença do campo de ser essencial para permitir a emissão coerente  $nd \rightarrow 5s$ , sua presença durante a excitação por dois fótons não é necessária. Outro ponto importante para ser considerado é a dependência do sinal com a densidade atômica para altas intensidades de excitação. Neste regime a densidade de íons é  $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , o que pode gerar, no tempo de excitação, um campo Stark ( $\approx 300 \text{ V.cm}^{-1}$ ), forte o suficiente para suprimir a excitação coerente na ressonância. Por outro lado, deslocando o laser de corante da ressonância por dois fótons, a seção de choque de ionização por três fótons pode ser muito pequena e outros mecanismos, como a interação de van der Waals, podem ser dominantes. Kim e colaboradores [23], em 1997, mostraram que o tempo necessário, para que o campo estático induzido por ionização atingisse seu valor máximo, é de aproximadamente  $50 \text{ ps}$ , o que pode ser considerado da ordem do tempo de excitação por dois fótons. Assim, podemos afirmar que o alargamento assimétrico que observamos não pode ser explicado por um efeito de campo Stark, já que a excitação ocorre antes da geração do campo estático responsável pela quebra de simetria. Durante o tempo de observação, para uma densidade atômica de  $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , a uma temperatura em torno de  $500 \text{ K}$ , os átomos se movem  $0,02 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\approx 1/5$  da distância interatômica), mostrando que nesse regime os átomos estão praticamente parados. Assim, os átomos no estado fundamental não interagem, enquanto que, para átomos excitados, num estado de Rydberg, a interação ocorre devido a alta polarizabilidade destes átomos.

Uma vez que os resultados apresentados no capítulo 3 correspondem aos espectros de excitação, podemos analisar nossos resultados focalizando nossa atenção no que ocorre

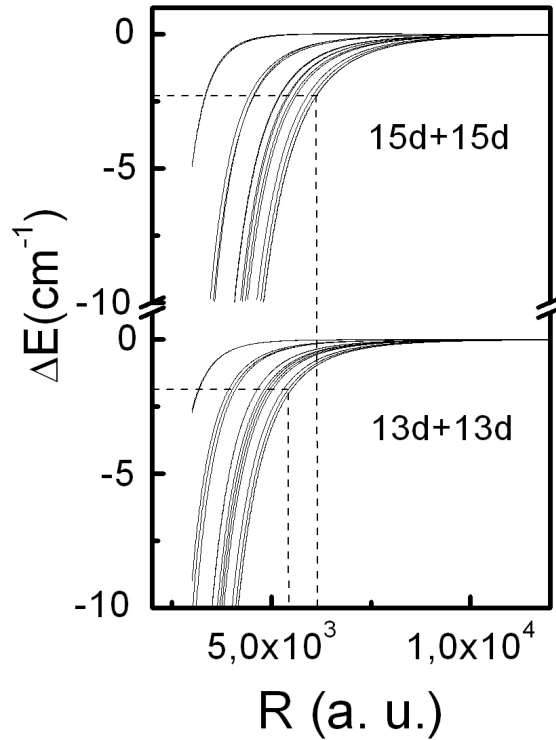


Figura 4.4: Energia de interação dos pares  $15d + 15d$  e  $13d + 13d$  função da distância interatômica.

durante a excitação. Já que a excitação por dois fótons é permitida para os estados  $nd$ , podemos assumir que cada átomo é excitado separadamente. Assim, o processo de alargamento observado pode ser entendido considerando que após a excitação da coerência do primeiro átomo do ensemble, a interação começa a ocorrer, de forma que ao excitar a coerência do segundo átomo seus níveis estarão deslocados. Este deslocamento deve corresponder ao deslocamento total observado nas curvas de potencial  $nd + nd$ .

Na Fig. 4.4 mostramos os resultados teóricos das curvas de potencial para as assíntotas  $13d + 13d$  e  $15d + 15d$ , obtidas conforme descrito na seção 4.1.2. As linhas pontilhada indicam a distância média entre os vizinhos mais próximos para as larguras de linha associadas aos espectros de excitação mostrados na seção 3.2. A distância interatômica observada neste resultado teórico é da ordem de  $6 \times 10^3 \text{ u.a.}$ , distância em torno de 20 vezes o raio do átomo de Rydberg, e corresponde a uma densidade atômica de aproximadamente  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , o que confirma nossa estimativa de que 1% da densidade total é excitada para

os estados de Rydberg. Para certificar a concordância dos resultados experimentais e teóricos, lembramos que  $R \propto (N_{Ry})^{-1/3}$  e  $N_{Ry} \propto (n^*)^{-3}$  [1], logo:

$$\begin{aligned} \frac{R_a}{R_b} &\propto \frac{(N_{Ry}^a)^{-1/3}}{(N_{Ry}^b)^{-1/3}} = \\ &= \frac{[(n_a^*)^{-3}]^{-1/3}}{[(n_b^*)^{-3}]^{-1/3}} \\ &\frac{R_a}{R_b} \propto \frac{n_a^*}{n_b^*}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde a e b representam estados atômicos. Medindo os valores das razões entre a distância interatômica obtida na Fig.4.4, encontramos  $\frac{R_{15d}}{R_{13d}} = \frac{6177}{5567} \approx 1,11$  e os valores dos números quânticos efetivos, considerando o defeito quântico mostrado na tabela 3.1, resultam em uma razão de  $\frac{n_{15d}^*}{n_{13d}^*} = \frac{13,65}{11,65} \approx 1,17$ , concordando com a relação (4.5).

Na Fig. 4.5, mostramos a variação da intensidade do sinal de SH, para o estado  $13d$ , em função da densidade atômica. São mostrados resultados quando o laser de corante é sintonizado na ressonância por dois fótons com o estado  $13d$  ( $\Delta\omega = 0$ ), para duas intensidade de excitação,  $10 \text{ GW/cm}^2$  ( $\bullet$ ) e  $5 \text{ GW/cm}^2$  ( $\blacktriangle$ ). Verificamos que, para altas intensidades, a dependência é praticamente linear, com inclinação de  $1,2 \pm 0,1$ , enquanto que para metade desta intensidade, a inclinação aumenta para  $1,7 \pm 0,1$ . A Fig. 4.5, também mostra a dependência do sinal de SH com a densidade atômica quando a frequência de excitação é deslocada de  $1 \text{ cm}^{-1}$  da ressonância, para o lado de baixas energias ( $\Delta\omega = -1 \text{ cm}^{-1}$ ). Nesta situação, obtemos uma inclinação é de  $1,5 \pm 0,1$  para  $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$  ( $\circ$ ), e uma inclinação de  $1,9 \pm 0,2$  para metade da intensidade ( $\triangle$ ). Uma dependência quadrática é o comportamento esperado para uma radiação coerente e está de acordo com resultados anteriores [13, 19, 24]. Uma fraca dependência com a densidade atômica (inclinações  $< 2$ ), em altas intensidades, pode indicar uma saturação da excitação coerente e/ou a participação de outros processos de decaimento [38, 39].

A presença de outros processos de decaimento radiativos também foi investigada. Para isso, medimos o espectro de emissão quando o laser de excitação é sintonizado na ressonância do nível  $16d$ , e o comprimento de onda do espectrômetro é variado. Podemos observar



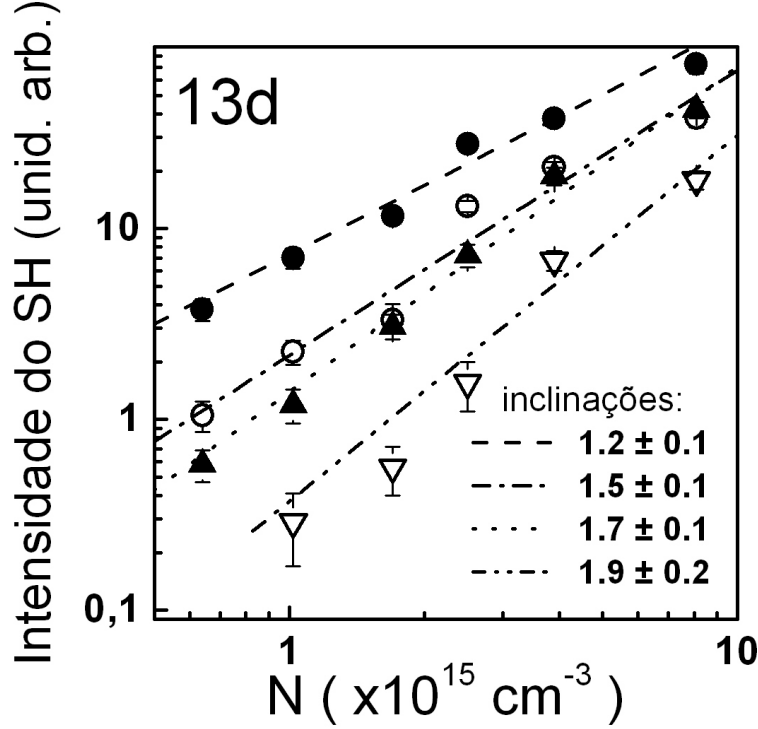


Figura 4.5: Intensidade do sinal de SH do estado 13d em função da densidade atômica. ( $\bullet$ )  $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ ,  $\Delta\omega = 0$ ; ( $\blacktriangle$ )  $I \approx 5 \text{ GW/cm}^2$ ,  $\Delta\omega = 0$ ; ( $\circ$ )  $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ ,  $\Delta\omega = -1 \text{ cm}^{-1}$ ; ( $\triangle$ )  $I \approx 5 \text{ GW/cm}^2$ ,  $\Delta\omega = -1 \text{ cm}^{-1}$

a presença de um pico maior e largo, em  $300 \text{ nm}$ , juntamente com um sinal menor, em torno de  $302 \text{ nm}$ . O pico largo em  $300 \text{ nm}$  pode ter contribuições da radiação de SH e das emissões paramétricas dos níveis  $17p$  e  $16p$ , enquanto o pico em torno de  $302 \text{ nm}$  deve corresponder à emissão paramétrica do nível  $15p$ .

Este resultado indica que nossas medidas do espectro de excitação contêm contribuição de emissão paramétrica. Entretanto, é importante frisar que o alargamento observado e a dependência menor que  $N^2$ , são características da excitação e portanto, estão diretamente associadas com os estados  $nd$ . Alguns dos resultados apresentados aqui para as linhas  $nd$  estão descritos na Ref. [40].

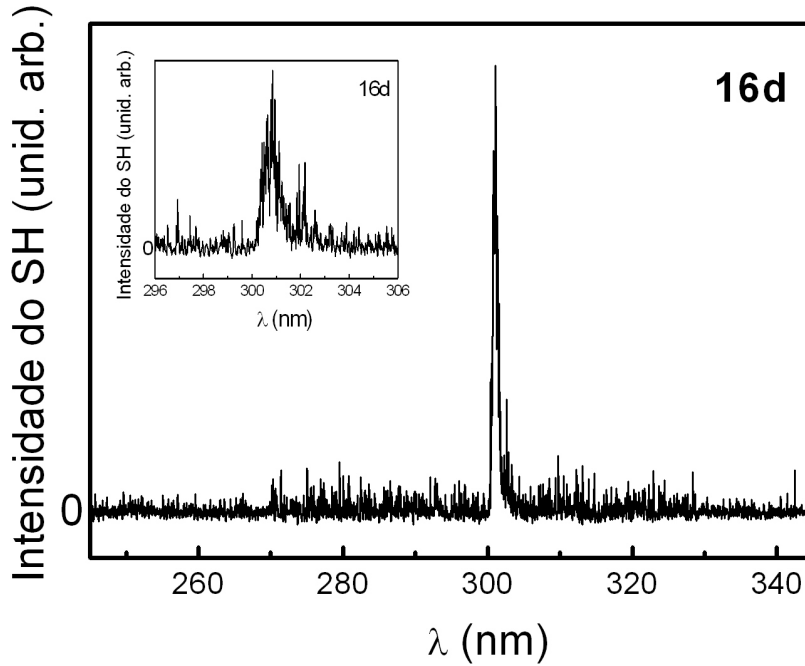


Figura 4.6: Intensidade do sinal de SH para o estado 16d em função do comprimento de onda de sintonização no espectrômetro. Fendas: 0,25 mm, resolução: 0,9 nm, velocidade: 0,05 nm/s.

#### 4.2.2 Análise dos estados $np$

O alargamento assimétrico observado experimentalmente ocorre tanto para os estados  $nd$  quanto para os estados  $np$ , porém alguns aspectos que diferenciam a análise destes picos, devem ser considerados: i) como mostrado no espectro de excitação (Fig. 3.5) a eficiência do sinal referente ao pico  $np$  é menor do que para as linhas  $nd$ , por isso sua observação requer densidades atômicas mais altas; ii) a dependência do sinal de SH com a densidade atômica para estes níveis é maior que quadrática, o que está de acordo com os nossos resultados e com resultados anteriores [19]; e iii) diferente das linhas  $nd$ , para os níveis  $np$  a transição de dois fótons  $5s \rightarrow np$  é proibida na aproximação de dipolo elétrico.

A dependência da intensidade do sinal de SH, com a densidade atômica para os níveis  $12P_{1/2}$  e  $12P_{3/2}$ , é apresentada na Fig. 4.7. Os pontos correspondem aos resultados experimentais e as retas são um ajuste linear. Uma inclinação de  $3,3 \pm 0,3$  para o nível  $12P_{1/2}$  e de  $2,3 \pm 0,2$  para o  $12P_{3/2}$ , está de acordo com os resultados apresentados no capítulo 3 (Fig. 3.11) de que a intensidade do nível  $12P_{1/2}$  cresce mais rápido que o

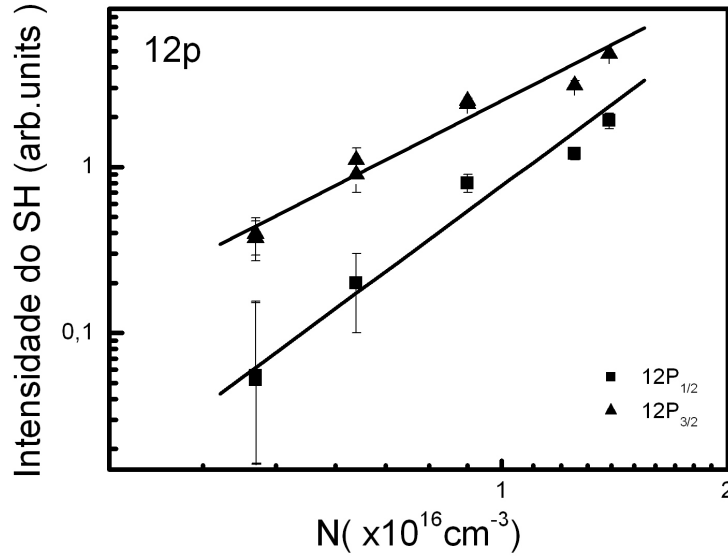


Figura 4.7: Intensidade do dubleto  $12P_{1/2}$  e  $12P_{3/2}$  em função da densidade atômica.

pico  $12P_{3/2}$ . Outro ponto importante é a indicação de que a intensidade do sinal de SH apresenta uma dependência com a densidade atômica, maior que  $N^2$ . Uma dependência de  $N^4$  do sinal de SH para as linhas  $np$  foi obtido por Dinev [15] e Vianna [19]. Esta dependência de  $I_{SH}$  com  $N$ , maior que quadrática, juntamente com a necessidade de densidades maiores para a observação do sinal devido aos estados  $np$ , são uma clara indicação de que a excitação deve envolver pares de átomos.

Este resultado nos leva a duas possibilidades, conforme já mencionamos na seção 4.1:

1. a excitação ocorre simultaneamente em dois átomos que interagem, resultando em uma molécula do tipo  $A^* + A^*$  ( $np + np$ ).
2. a excitação ocorre em um par de átomos interagentes,  $5s + 5s \rightarrow 5s + np$ , resultando em uma molécula do tipo  $A^* + A$  ( $np + 5s$ ).

Nos dois casos é preciso deixar claro qual o mecanismo físico responsável pela quebra de simetria, possibilitando a excitação por dois fótons dos estados  $np$ . O mecanismo utilizado para analisar as linhas  $nd$ , onde um campo elétrico dc induzido por ionização é responsável pela emissão de um fóton,  $nd \rightarrow 5s$ , falha em alguns aspectos quando aplicado às linhas  $np$ . Primeiramente, o processo de ionização por três fótons não possui

ressonâncias intermediárias, gerando um campo de ordens de grandeza menor que para as linhas  $nd$ . Em segundo lugar, o campo precisa estar presente durante o processo de excitação, o que não está de acordo com a discussão anterior para as linhas  $nd$ . Uma estimativa do sinal de SH para os estados  $np$ , de acordo com este mecanismo, foi feita por Kim e colaboradores [23], levando a um sinal três ordens de grandeza menor quando comparado com  $nd$ . Esta diferença é muito grande para explicar nossos resultados, e também, este modelo não explica a dependência com  $N^4$ .

Se considerarmos a primeira possibilidade, onde após a excitação temos a molécula do tipo  $np + np$ , podemos entender nosso problema fazendo uma análise a partir da população (embora nosso sinal seja proporcional à coerência entre os estados  $5s \rightarrow nl$ ): pares de átomos do tipo  $n_1d + n_2d$  ou  $n_1s + n_2s$ , cuja excitação por dois fótons é permitida, são excitados e interagem entre si deslocando seus níveis de energia, e, por um processo envolvendo uma colisão ressonante transferem energia para pares de átomos tipo  $np + np$ . Neste caso é necessário excitar dois átomos simultaneamente, de forma que o alargamento observado experimentalmente deve corresponder a metade do deslocamento dos níveis de energia. Para investigar essa afirmação, na Fig. 4.8 apresentamos as curvas de potencial para os pares  $12p + 12p$  e  $17p + 17p$ , em função da distância interatômica. As linhas pontilhadas indicam a distância entre os átomos para um deslocamento da curva de potencial correspondente ao dobro da largura de linha medida experimentalmente (seção 3.2), para os respectivos níveis. A partir destas curvas de potencial e utilizando a Eq. (4.5), podemos verificar uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Isto é feito medindo a razão entre a distância interatômica  $\frac{R_{17p}}{R_{12p}} = \frac{3000}{1900} \approx 1,6$  e a razão entre os números quânticos efetivos,  $\frac{n_{17p}^*}{n_{12p}^*} = \frac{14,36}{9,36} \approx 1,5$ , e comparando os valores obtidos.

É interessante lembrar que a transição  $np \rightarrow 5s$  é permitida, gerando um sinal de segundo harmônico sem a necessidade de considerarmos outros mecanismos de decaimento. Isto pode ser confirmado, observando o espectro de emissão quando o laser de corante é fixado na ressonância do nível  $17p$ , e o comprimento de onda de sintonização do espectrômetro varia de 270 a 330 nm (Fig. 4.9). Para o nível  $17p$  nenhum outro pico de emissão é observado além do referente ao sinal de SH, diferente do espectro de emissão para o nível  $16d$ .

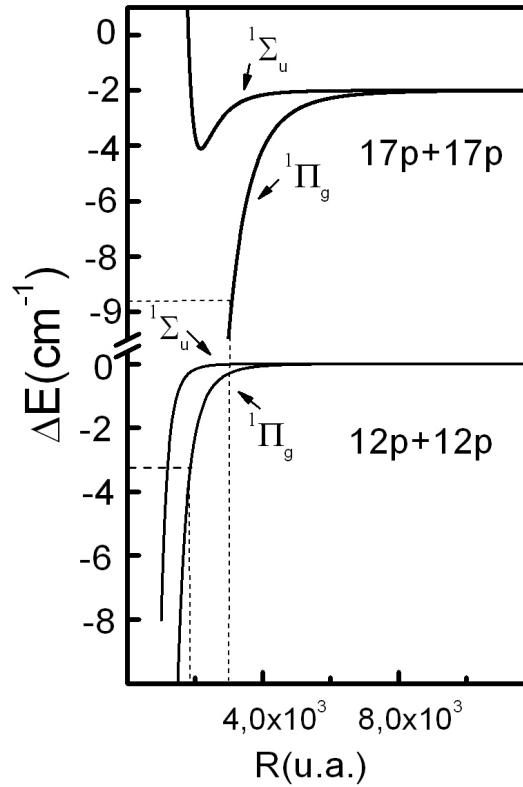


Figura 4.8: Energia de interação dos pares  $17p+17p$  e  $12p+12p$  em função da distância interatômica.

Como mencionado acima, a obtenção de pares  $np + np$ , pode ocorrer através de um processo de transferência de energia por colisão, após a excitação de pares  $n_1d + n_2d$  ou  $n_1s + n_2s$ . De acordo com *Stanojevic* e colaboradores [41], ressonâncias bem definidas devem ocorrer devido ao processo de *l-mixing* entre estados moleculares  $np + np$  e outro estado molecular, desde que tenham a mesma simetria. Isto é, as curvas de potencial correspondentes a estados próximos podem se cruzar, misturando estados de mesma simetria.

Em geral, por interação de dipolo elétrico, as curvas de potencial referentes a pares  $np + np$  se acoplam com as curvas referentes a pares:  $n_1s + n_2s$ ,  $n_1s + n_2d$  e  $n_1d + n_2d$ . Investigamos então, as curvas de potencial de todos os pares interagentes cuja energia está próxima do par  $np + np$  que estamos considerando, buscando coincidências nas energias dos pares. Este coincidência aparece como um cruzamento entre as curvas de potencial em uma certa distância interatômica.

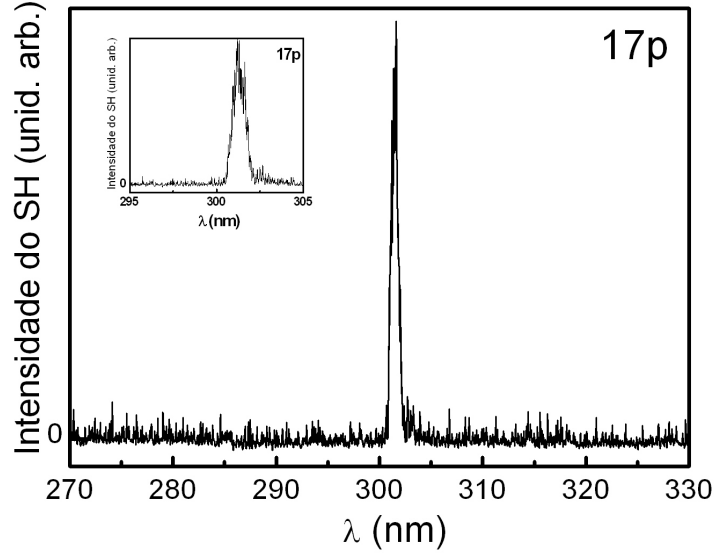


Figura 4.9: Intensidade do sinal de SH para o estado 17P em função do comprimento de onda de sintonização no espectrômetro.

Com base na Fig. 4.10, onde mostramos a distribuição das energias assintóticas para os pares  $n_1s + n_2s$ ,  $np + np$  e  $n_1d + n_2d$ , podemos identificar quais os pares que estão mais próximos daquele que queremos analisar. Assim, na Fig. 4.11 apresentamos as curvas de potencial do estado  $12p + 12p$ , e seus vizinhos mais próximos  $12d + 10d$ ,  $12s + 13s$  e  $11d + 10d$ . Apesar de existirem outras assíntotas próximas de  $12p + 12p$ , somente aquelas com pequeno  $\Delta n = |n - n_1|$  ou  $|n - n_2|$  têm contribuições significantes. Na região de distância interatômica entre  $1,0 \times 10^3$  e  $1,5 \times 10^3$  *u.a.*, podemos observar vários cruzamentos do estado  $12p + 12p$  com os outros potenciais, porém aquele que satisfaz a condição de mesma simetria ocorre entre os potenciais  $12p + 12p$  e  $12s + 13s$ . Na Fig. 4.12, podemos observar com mais detalhes este cruzamento, verificando que ele ocorre para uma distância interatômica de  $\approx 1,15 \times 10^3$  *u.a.*, correspondendo a um deslocamento da curva de potencial da ordem de  $3$   $cm^{-1}$ .

Nas Fig. 4.13 e 4.14, são apresentadas as curvas de potencial para os pares  $13p + 13p$  e  $13s + 14s$  (Fig. 4.13), e  $17p + 17p$  e  $17s + 18s$  (Fig. 4.14). Nestes resultados podemos observar o cruzamento entre curvas de mesma simetria. Para o estado  $13p + 13p$  o cruzamento ocorre numa distância interatômica da ordem de  $1,7 \times 10^3$  *u.a.*, correspondendo a

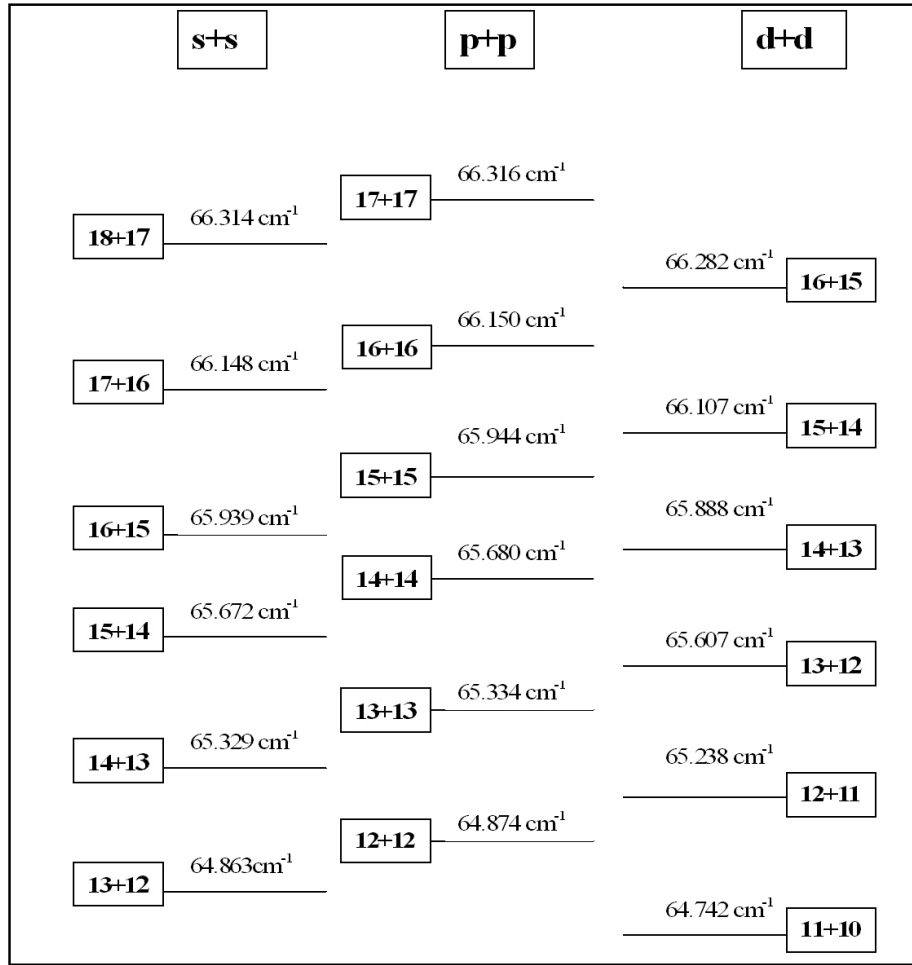


Figura 4.10: Esquema da distribuição de energia dos pares  $n_1s + n_2s$ ,  $np + np$  e  $n_1d + n_2d$ .

um deslocamento de  $\approx 1,6 \text{ cm}^{-1}$ . E para o estado  $17p + 17p$  a distância interatômica onde ocorre o cruzamento é aproximadamente  $3,7 \times 10^3 \text{ u.a.}$  correspondendo a um deslocamento de  $\approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Estes resultados, para o deslocamento de energia quando as curvas de potencial se cruzam, indicam uma tendência da largura das linhas diminuir conforme o número quântico,  $n$ , aumenta. O próprio fato dos estados ficarem mais próximos conforme  $n$  cresce, indica que a excitação tende a ocorrer cada vez mais perto do estados  $np$ . Esta tendência é contrária às nossas observações experimentais. Isto é, se o que observamos é um espectro de excitação, é fundamental entender onde estão os estados  $n_1s + n_2s$ , quando excitados e ter certeza que eles podem se cruzar e trocar energia com as curvas  $np + np$ . Neste sentido, a primeira possibilidade que citamos tende a falhar na explicação dos nossos resultados.

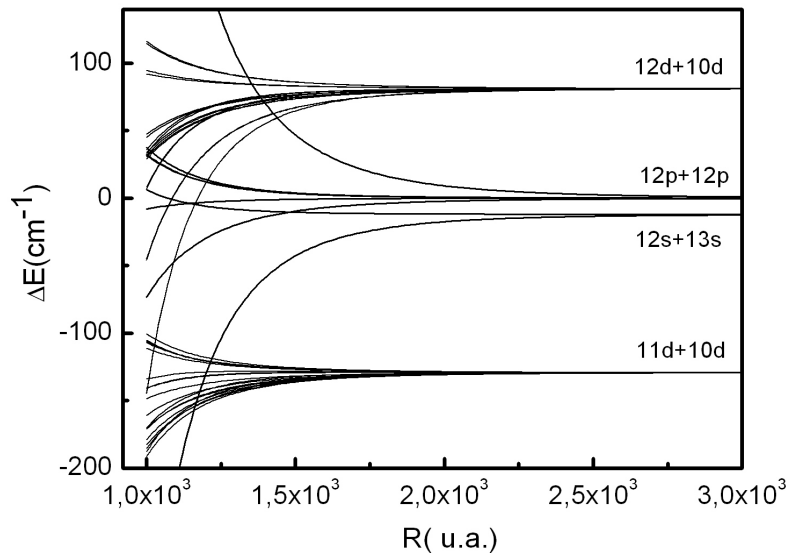


Figura 4.11: Energia de interação dos pares  $12d + 10d$ ,  $12p + 12p$ ,  $12s + 13s$ ,  $11d + 10d$ , em função da distância interatômica

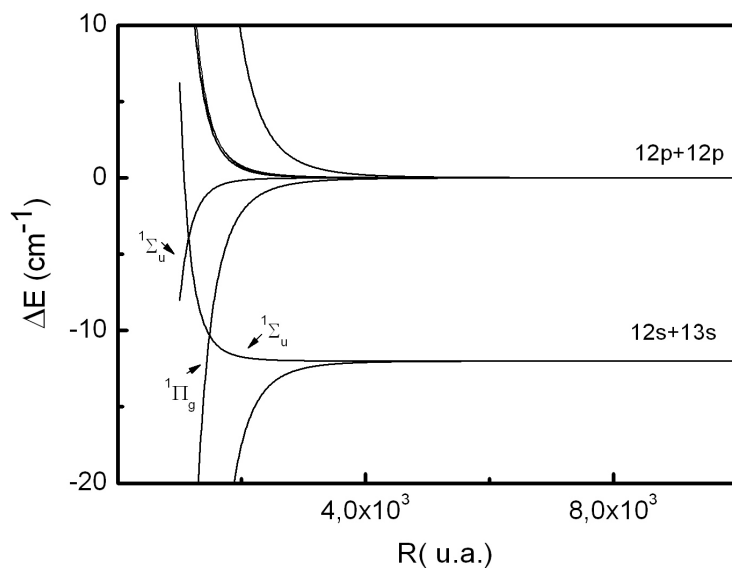


Figura 4.12: Energia de interação dos pares  $12p + 12p$ ,  $12s + 13s$  em função da distância interatômica.



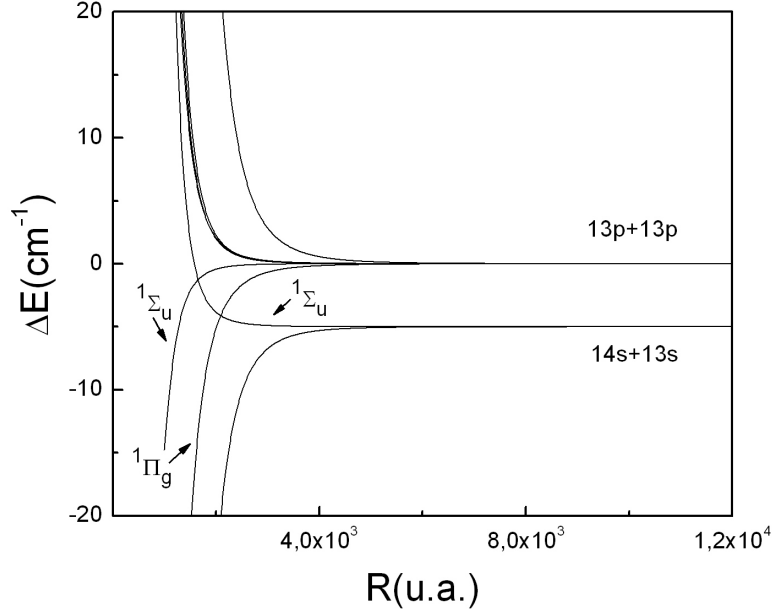


Figura 4.13: Energia de interação dos pares:  $13p + 13p$ ,  $13s + 14s$  em função da distância interatômica.

Vale lembrar que em nossos cálculos para as curvas de potencial, não levamos em conta o efeito da estrutura fina. Este cálculo aproximado foi usado por nós para analisar as linhas  $nd$ , porém, ele só é apropriado se o espaçamento entre os níveis adjacentes ( $\Delta_{nl,n'l'}$ ) é maior que a separação de estrutura fina ( $\Delta_{l_{1/2},l_{3/2}}$ ). A separação entre as assíntotas  $12p + 12p$  e  $12s + 13s$  é  $\Delta_{nl,n'l'} \approx 12 \text{ cm}^{-1}$  enquanto o dubleto de estrutura fina é separado de  $\Delta_{l_{1/2},l_{3/2}} \approx 7 \text{ cm}^{-1}$ . Para as assíntotas  $13p + 13p$  e  $13s + 14s$  temos  $\Delta_{nl,n'l'} \approx 5 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{l_{1/2},l_{3/2}} \approx 5,2 \text{ cm}^{-1}$ . Já para as assíntotas  $17p + 17p$  e  $17s + 18s$  temos que  $\Delta_{nl,n'l'} \approx 2,0 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{l_{1/2},l_{3/2}} \approx 2,0 \text{ cm}^{-1}$ . Com estes valores para a separação de estrutura fina e entre as assíntotas, fica claro que nossa aproximação tem falhas e um cálculo levando em conta o spin e a contribuição da estrutura fina é necessário.

Outra possibilidade para explicar nossos resultados relativos às linhas  $np$ , corresponde à excitação do par interagente  $5s + 5s \rightarrow np + 5s$ . Neste caso, um modelo envolvendo colisões onde o momento angular é misturado, *l-mixing*, deve ser utilizado. A mistura em  $l$  entre potenciais moleculares de longo alcance correlacionados a diferentes assíntotas pode dar a mistura necessária do caráter  $d$ (ou  $s$ ) para permitir a excitação de estados proibidos. Uma estimativa da contribuição de colisões com *l-mixing*, para o SH em linhas

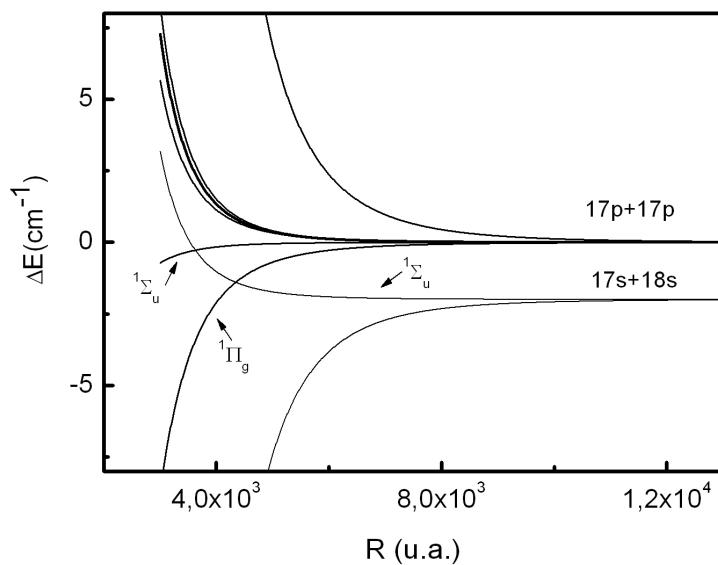


Figura 4.14: Energia de interação dos pares  $17p + 17p$ ,  $17s + 18s$  em função da distância interatômica.

$np$  do potássio, foi feita por Dinev [42], obtendo uma boa concordância para a eficiência de conversão e para a magnitude do sinal. Entretanto, as aproximações usadas por nós nos cálculos das curvas de potencial não levam em conta a mistura em  $l$  e novos cálculos precisam ser efetuados.

# Capítulo 5

## Conclusões e perspectivas

Neste trabalho apresentamos evidências experimentais da interação de longo alcance entre átomos de Rydberg usando um processo de geração de segundo harmônico ressonante por dois fótons. A assinatura da interação de longo alcance de van der Waals aparece como um alargamento assimétrico das linhas de ressonância com uma asa para o lado de baixas energias. Este comportamento é investigado detalhadamente para os estados  $nd$  e  $np$  com  $n$  entre 11 e 17. Para os estados  $nd$ , consideramos o efeito de campo elétrico estático induzido pelo laser, como o mecanismo dominante no processo de GSH, e explicamos o alargamento observado, nos espectros de excitação, através de um modelo de átomos interagentes, formando moléculas do tipo  $A^* + A^*$ . Cálculos das curvas de potencial para os estados  $13d$  e  $15d$  mostram um bom acordo com os resultados experimentais. Para as linhas  $np$ , cuja excitação por dois fótons é proibida, processos envolvendo a excitação simultânea de dois átomos passam a ser importantes. Nossos resultados indicam que moléculas do tipo  $A^* + A^*$  e  $A^* + A$ , podem estar presentes, embora nos dois casos, um cálculo mais realista do sistema torna-se necessário.

Nossos resultados, também indicam, que o sinal coerente de segundo harmônico pode ser usado como uma técnica não destrutiva para investigar interação de longo alcance entre átomos de Rydberg. O interesse de uma detecção não destrutiva de átomos de Rydberg, tem sido reforçado devido ao potencial de aplicação destes sistemas na área de informação quântica. Uma detecção ópticamente coerente e não destrutiva de átomos muito excitados

---

foi demonstrada recentemente usando a técnica de transparência eletromagnética induzida (EIT) [43]. Outro aspecto interessante relacionado aos nossos resultados é a possibilidade de se estudar as propriedades estatísticas dos fótons gerados na região do ultravioleta (uv), o que pode manifestar a contribuição de pares de fótons uv emitidos por dois átomos de Rydberg interagentes. Resultados recentes [44] mostram que a distribuição de probabilidade do número de excitações de átomos de Rydberg pode ser altamente subpoissoniana. Estas observações são atribuídas ao bloqueio das excitações e são obtidas usando pulso da ordem de 100ns, para excitar um ensemble de átomos frios.

Uma continuidade de nosso trabalho compreende um tratamento mais realista para o cálculo das curvas de potencial, bem como experimentos envolvendo diferentes técnicas não lineares (GSH e EIT), medidas de propriedades estatísticas e comparações de resultados em vapores quentes e átomos frios.

# Referências Bibliográficas

- [1] T. F. Gallagher, *Rydberg atoms*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [2] D. K. Kleppner, M. Littman, and M. Zimmerman, *Scientific American* **244**, 708 (1981).
- [3] J. M. Raimond, G. Vitrant, and S. Haroche, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14**, L655 (1981).
- [4] S. M. Faroqui et al., *Phy. Rev. Lett.* **91**, 183002 (2003).
- [5] A. L. Oliveira, M. W. Mancini, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 143002 (2003).
- [6] K. Singer, M. R. Lamour, T. Amthor, L. Marcassa, and M. Weidemuller, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163001 (2004).
- [7] C. H. Greene, E. L. Hamilton, H. Crowell, C. Vadla, and K. Niemax, *Phy. Rev. Lett.* **97**, 233002 (2006).
- [8] D. Jaksch et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2208 (2000).
- [9] A. Reinhard, T. C. Liebisch, B. Knuffman, and G. Raithel, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 032712 (2007).
- [10] T. Vogt et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 073002 (2007).
- [11] M. D. Lukin et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037901 (2001).
- [12] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, 1984.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [13] J. Okada, Y. Fukuda, and M. Matsuoka, J.Phys. Soc. Jpn. **50**, 1301 (1981).
- [14] K. Miyazaki, T. Sato, and H. Kashiwagi, Phys. Rev. A **23**, 3 (1981).
- [15] S. Dinev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 1681 (1988).
- [16] S. S. Vianna, J. W. R. Tabosa, and F. A. M. de Oliveira, Opt. Commun. **116**, 67 (1995).
- [17] W. Jamroz, P. E. LaRocque, and B. P. Stoicheff, Opt. Lett. **7**, 4 (1982).
- [18] A. Elçi and D. Depatie, Phys. Rev. Lett. **60**, 8 (1988).
- [19] S. S. Vianna and C. B. de Araujo, Phys. Rev. A **44**, 1 (1991).
- [20] D. S. Bethune, Phys. Rev. A **23**, 6 (1981).
- [21] K. Miyazaki, T. Sato, and H. Kashiwagi, Phys. Rev. Lett. **43**, 1157 (1979).
- [22] S. S. Vianna, *Estudo de excitações coletivas por espalhamento Raman e mistura de quatro ondas em sistemas com estrutura rutila-(Fe,Mn) F<sub>2</sub>, (Fe,Zn)F<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>*, Tese de doutorado-DF-UFPE, 1984.
- [23] D. Kim, C. S. Mullin, and Y. R. Shen, J.Opt. Soc. Am. B **14**, 10 (1997).
- [24] T. Mossberg, A. Flusberg, and S. R. Hartmann, Opt. Commun. **25**, 121 (1978).
- [25] C. V. Shank, Rev. Mod. Phys. **47**, 3 (1975).
- [26] I. Shoshan and U. P. Oppenheim, **25**, 3 (1978).
- [27] A. Gallagher and E. L. Lewis, Journal of the Optical Society of America **63**, 7 (1973).
- [28] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, volume 1–3, Nat. Stand. Ref. Data Ser. , Nat. Bur. Stand., 1958.
- [29] C. H. Greene, A. S. Dickinson, and H. R. Saeghpour, Phys. Rev. A **85**, 2458 (2000).
- [30] A. A. Khuskivadze, M. I. Chibisov, and I. I. Fabrikant, Phys. Rev. A **66**, 042709 (2002).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [31] C. Boisseau, I. Simbotin, and R. Côté, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 13 (2002).
- [32] E. Wigner and E. E. Witmer, *Physik* **51**, 859 (1982).
- [33] K. Singer, J. Stanojevic, M. Weidemuller, and R. Côté, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, S295 (2005).
- [34] M. Marinescu, *Phys. Rev. A* **56**, 4764 (1997).
- [35] A. Dalgarno and W. D. Davison, *Adv. Mol. Phys.* **2**, 1 (1966).
- [36] <http://quantendynamik.physik.uni-freiburg.de/potcalc.htm>.
- [37] S. L. Chin and P. Lambropoulos, *Multiphoton Ionization of atoms*, Harcourt Brace Jovanovich, 1984.
- [38] T. Wang et al., *Phys. Rev. A* **75**, 033802 (2007).
- [39] K. J. Weatherell et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 201002 (2008).
- [40] N. R. de Melo and S. S. Vianna, *Phys. Rev. A* **77**, 023418 (2008).
- [41] J. Stanojevic et al., *Eur. Phys. J. D* **40**, 3 (2006).
- [42] S. G. Dinev, *Optical and Quantum Eletronics* **20**, 113 (1988).
- [43] A. K. Mohapatra, T. R. Jackson, and C. S. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 113003 (2007).
- [44] T. C. Liebisch, A. Reinhard, P. R. Berman, and G. Raithel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 253002 (2005).

# Rydberg-Rydberg interaction in the second-harmonic generation from rubidium atoms

Natalia R. de Melo and Sandra S. Vianna

*Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil*

(Received 8 December 2007; published 27 February 2008)

We report on the observation of long range interaction in the second-harmonic generation from rubidium Rydberg atoms. The asymmetric spectral broadening of the resonant lines provides evidence of the van der Waals interaction between pairs of Rydberg atoms. This effect is investigated when the two-photon transition is resonant with  $nd$  levels for  $n \approx 13$ .

DOI: [10.1103/PhysRevA.77.023418](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.023418)

PACS number(s): 32.80.Rm, 42.65.-k, 34.20.Cf

The high polarizability of the Rydberg atoms makes them ideal systems to study long range interactions and, in particular, bound Rydberg molecules as has been proposed in recent years [1,2]. The first indication of interaction effects between Rydberg atoms was observed more than 20 years ago, in an atomic beam experiment [3]. Most of the recent experimental studies, however, are developed in ultracold Rydberg systems, where the core motion can be neglected for the time scales of excitation. Laser spectroscopic experiments performed in these ultracold gases [4–6] have provided evidence for the existence of bound molecular Rydberg states involving the interaction of two excited atoms at very large distance [5–7]. Further, these frozen systems with long range interaction have received considerable attention in the context of quantum information processing [8,9], with particular interest in the blockade effect of the Rydberg excitation due to the strong dipole-dipole interaction [10,11]. Another type of Rydberg molecule, where a bound state is created by the interaction between an excited atom and a ground state atom, was recently investigated in a heat pipe rubidium vapor [12].

In this work we report on experimental evidence of the Rydberg-Rydberg long range interaction using a coherent nonlinear optical process, second-harmonic generation (SHG), in a high density Rb vapor. Two-photon resonant SHG is observed from highly excited  $s$ ,  $p$ , and  $d$  states and the signature of van der Waals long range interaction between Rb atoms appears as an asymmetric spectral broadening of the resonant excitation lines. Usually this effect is investigated monitoring the atoms that are prepared in a given Rydberg state, via the ions and electrons produced by an ionization pulse [13]. In this case the signal is proportional to the atomic density  $N$  and although this detection technique provides high efficiency, it is destructive, so the atoms cannot be reused. In the experiment described here, the observed second-harmonic emission is related to the coherent response of an ensemble of atoms due to the two-photon resonant excitation. As a coherent radiation, the signal is proportional to  $N^2$ , and although in this particular nonlinear process the efficiency is very low, after the detection the atoms return to the ground state to be excited again. The long range interaction is investigated in detail for  $d$ -Rydberg states, with principal quantum number  $n \approx 13$ , at different pump-laser intensities  $I_p$  and Rb atomic densities.

Although even-order harmonics are strictly forbidden by symmetry in an isotropic media under the electric dipole approximation [14], optical SHG has been demonstrated for a number of atomic vapor systems [15–20] and various

mechanisms have been proposed [18–22] to explain the observation of this nonlinear signal. Recent results on the spatial beam profile [23] and the time dependence [24] of the generated signal show that a laser-induced static-electric field [21] is the dominant mechanism involved in the resonant SHG in atomic vapors. Previous works [15–20] and the results present here are consistent with this model.

The experimental setup for SHG is based on a tunable pulsed dye laser, pumped by the second harmonic of a Nd:YAG laser, operating in the wavelength range of 590–620 nm, with a laser bandwidth of  $\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Typical experimental parameters are pulse duration of 5 ns, repetition rate 5 Hz, and peak power  $\approx 20 \text{ kW}$ . The dye-laser beam was linearly polarized and focused with a 30-cm focal lens into a sealed Rb cell 5 cm long and diameter of 3 cm. During the experiment the cell was heated to the working temperature in an electric oven while the temperature of its windows was kept at about 25 K higher in order to avoid condensation of rubidium. The vapor density was determined by the temperature of the middle of the cell and was varied between  $6 \times 10^{14}$  and  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . The second-harmonic (SH) signal, in the range of 298–308 nm, was analyzed using appropriate filters to cut off the fundamental beam and a monochromator placed about 0.5 m from the heated cell. This uv beam was detected along the propagation direction of the dye laser using a 1P28 photomultiplier tube and processed with a boxcar average and a microcomputer.

In Fig. 1 we show several observed transitions between  $nd$  states ( $n=11, \dots, 20$ ) and the ground state  $5s$  of rubidium. These results were obtained by scanning the dye laser frequency between 600 and 616 nm and the monochromator tuned at 303 nm with a large slit, so all SH frequency could be detected. The heated cell temperature was 250 °C, corresponding to a Rb vapor density of  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . We observed that the intensity of the SH signal decreases for increasing values of  $n$  and, as shown in Fig. 1, the relative intensities of the several lines (some  $d$  lines are saturated to make the weak  $p$  lines visible) indicate that, for the Rb density range studied, the SHG is more efficient for the  $nd \rightarrow 5s$  transitions.

The excitation spectra on the two-photon resonant transitions  $5s \rightarrow nd$ , with principal quantum numbers  $n=11, 12, 13$ , and 15, are shown in Fig. 2(a). The intensity of the SH signal from each  $nd$  state is displayed as a function of  $\Delta\omega = 2\omega_L - \omega_{nd-5s}$ , where  $\omega_L$  is the dye laser frequency and  $\omega_{i-5s} \equiv (E_i - E_{5s})/\hbar$ , with  $E_i$  being the energy of state  $i$  and



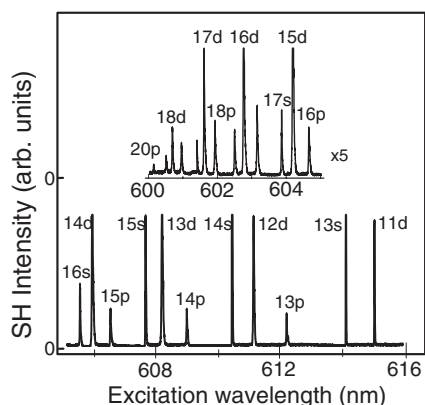


FIG. 1. Two-photon excitation spectra of atomic rubidium ( $N \approx 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $I_p = 20 \text{ GW/cm}^2$ ). Some *d* lines are saturated to make the weak *p* lines visible.

$E_{5s}$  the  $5s$  ground state energy. Each line corresponds to an average of three scans taken at atomic Rb density  $N \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , with dye laser intensities of  $16 \text{ GW/cm}^2$  and the monochromator fixed at the correspondent SH frequency. Also, each line is normalized and vertically displaced for comparison. For these experimental conditions, we observe a broadening of the lines that increases as  $n$  increases. The linewidth changes from  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ , limited by the dye laser bandwidth for the  $11d$  state, to  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  for the  $15d$  state. The line broadening is clearly asymmetric with a wing on the red side of the resonance frequency, which is independent of the scanning direction. Qualitatively similar line broadenings were previously observed in atomic beam [3] and cold gas [6] experiments. In both reports the line broadening was attributed to level shifts of Rydberg states induced by the long range van der Waals interactions of Rydberg atom pairs. Also, in these experiments the atoms are prepared in a Rydberg state by two-step excitation and then detected using field ionization technique. The present work is made in a hot atomic vapor and the excitation spectrum is related with the

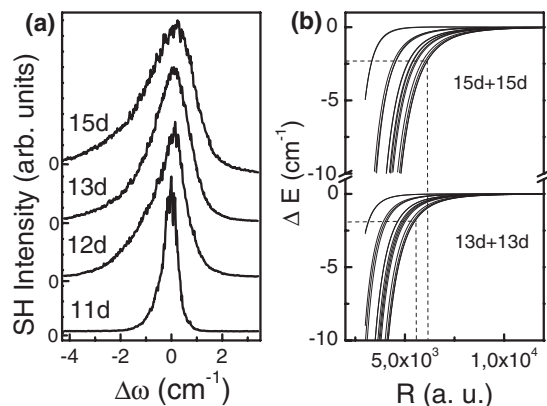


FIG. 2. (a) Excitation spectra of the *d*-Rydberg states for principal quantum numbers  $n=11, 12, 13,$  and  $15$  ( $N \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). (b) Calculated van der Waals pair potentials for the  $15d+15d$  and  $13d+13d$  asymptotes vs the interatomic distance. Dashed lines indicate the average nearest-neighbor distances  $(N_{\text{Ry}})^{-1/3}$  for the  $13d$  and  $15d$  corresponding spectra in (a).

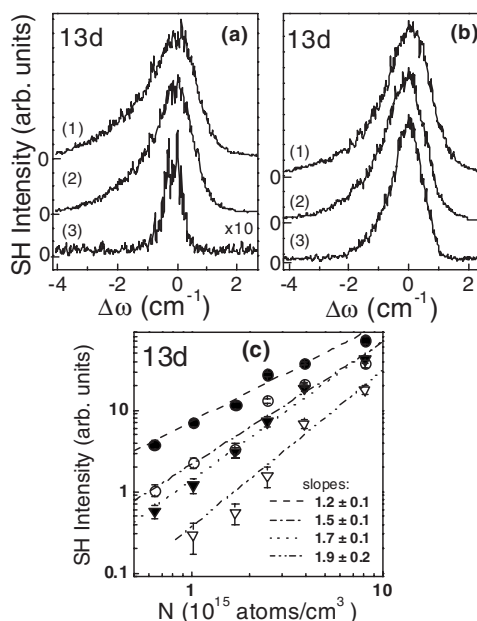


FIG. 3. (a) and (b) Excitation spectra for the  $13d$  state. (a)  $N \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and different dye laser intensities: (1)  $16 \text{ GW/cm}^2$ , (2)  $10 \text{ GW/cm}^2$ , and (3)  $2 \text{ GW/cm}^2$ . (b)  $I_p \approx 20 \text{ GW/cm}^2$  and different atomic densities: (1)  $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , (2)  $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , and (3)  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . (c) Log-log plot of SH intensity on Rb atomic density  $N$  for two different pump intensities:  $20 \text{ GW/cm}^2$  (circles) and  $10 \text{ GW/cm}^2$  (triangles), and two different dye-laser frequencies:  $\Delta\omega=0$  (solid circles and triangles) and  $\Delta\omega=-1 \text{ cm}^{-1}$  (open circles and triangles). Error bars indicate measurement uncertainties.

two-photon coherent-resonant excitation between  $5s$ - and  $d$ -Rydberg states, which is detected through the uv coherent emission induced by the SH nonlinear process. Recently, Shen and collaborators [25] used a different coherent nonlinear process, parametric four-wave mixing, to monitor the collective response of an ensemble of atomic wave packets and probe many-body dipole-dipole interaction between low excited Rb ( $7s, 6p$ ) atoms.

We have also investigated the atomic density and the pump intensity dependence of the excitation spectrum. The results for the  $13d$  line are illustrated in Fig. 3. The lines in Figs. 3(a) and 3(b) show the SH intensity as a function of the detuning of the dye laser frequency relative to the resonant two-photon transition,  $5s \rightarrow 13d$ . All the lines are normalized and vertically displaced.

In Fig. 3(a) we plotted the excitation spectra at atomic density of  $N \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , with single scans for different pump intensities. For a pump intensity around  $2 \text{ GW/cm}^2$ , the line shape is almost symmetric with the linewidth limited by the resolution of the dye laser. With increasing pump intensity, the SH intensity increases, the line broadens, and develops a wing on the red side of the resonance. Although the experimental system has limited frequency resolution, our excitation spectra show strong shot-to-shot fluctuations in the red wing of the resonance line. Further, this additional spectral feature does not depend on

the scanning direction and it is clearly observed in the single scans. Similar behavior was observed earlier [6] and attributed to molecular resonances in the attractive part of the interaction potential, although its origin should be better clarified.

Excitation spectra for three different atomic densities in the range of  $1 \times 10^{15}$ – $5 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  are shown in Fig. 3(b). Each line corresponds to a single scan taken at 20  $\text{GW}/\text{cm}^2$  of dye-laser intensity. For these experimental conditions, all curves show an asymmetric broadening with a wing in the red side of the resonance and a linewidth that increases with  $N$ .

The  $13d$  SH intensity at the two-photon resonance frequency ( $\Delta\omega=0$ ) as a function of the atomic density  $N$  is shown in Fig. 3(c) for two different pump intensities: 20  $\text{GW}/\text{cm}^2$  (solid circle) and 10  $\text{GW}/\text{cm}^2$  (solid triangle). For high intensity the dependence is almost linear, with a slope of  $1.2 \pm 0.1$ , while for half of this intensity the slope increases to  $1.7 \pm 0.1$ . Figure 3(c) also shows the dependence with  $N$  when the excitation frequency is displaced by 1  $\text{cm}^{-1}$  from the resonance in the red side ( $\Delta\omega=-1$   $\text{cm}^{-1}$ ). For this excitation frequency the slope is  $1.5 \pm 0.1$  for high intensity (open circle) and  $1.9 \pm 0.2$  for low intensity (open triangle). The quadratic dependence observed for low intensities and at the wings of the resonance is the usual behavior for all coherent radiation and it is in agreement with previous results [15,17,18]. A weaker dependence with the atomic density indicates a suppression of the coherent excitation for high intensity, notably on resonance when an almost linear behavior is observed. For the highest temperature investigated the Rb dimer concentration is of order of 5% of the atomic density; however, the observed asymmetric broadening and its dependence on  $n$  and  $N$  cannot be explained as a molecular broadening effect.

In order to understand the present results we first analyze the SHG process using the laser-induced dc-field model [21]. In this model the symmetry breaking results from the presence of a dc field generated by multiphoton ionization of the atoms. As the electrons take a finite time to move away from the ions, the resultant dc field builds up after the laser ionization of the atoms and the SHG signal should have the same time scale. This is in agreement with experimental observation of the time-delayed SHG signal in a pump-probe experiment [24]. We also characterize the SH signal by measuring the spatial intensity profile. For the  $15d \rightarrow 5s$  transition we observed a spatial mode composed nearly by two lobes parallel to the fundamental beam polarization direction, in agreement with the laser-induced dc-field model and previous results [19,23,24]. Despite that the dc field is essential to allow the coherent  $nd \rightarrow 5s$  emission, its presence during the two-photon coherent-resonant excitation induced by the laser pulse is not necessary. However, one important point to be considered is the atomic density dependence at high pump intensity. In this regime, an ion density of  $\approx 10^{13}$  (1% of the atomic density) produced by the three-photon resonant ionization of the Rb atoms, during the excitation time, could generate a Stark field ( $\approx 300$   $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) strong enough to suppress the coherent excitation at the resonance. On the other hand, displaced from the two-photon resonance, the three-photon ionization cross section can be very small

and other mechanisms, such as the van der Waals interaction, should play a dominant role. In addition, we consider that the longest time for the dc field to reach its maximum value ( $\approx 50$  ps [24]) is of order of the excitation time of the two-photon coherence; so, during this observation time, the atoms at 500 K move roughly  $0.02$   $\mu\text{m}$  ( $\approx 1/5$  of the average interatomic spacing) at a density of  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ , meaning that in this regime the atoms are essentially frozen in their positions. In the ground state the atoms do not interact, while in the excited Rydberg states the interaction is turned on due to the high polarizability of the atoms.

In order to analyze the contribution of the Rydberg–Rydberg long range interaction to the observed asymmetric broadening, we display in Fig. 2(b) the theoretical calculations of the potentials curves for the  $13d+13d$  and  $15d+15d$  asymptotes. The numerical values of the van der Waals coefficients for the different symmetries were obtained using the facilities of the web interface [26] cited in Ref. [27]. The dashed lines indicate the average nearest-neighbor distances for the linewidths associated with the excitation spectra shown in Fig. 2(a) for both states. These interatomic distances of order of  $6 \times 10^3$  a.u. ( $\approx 20$  times the Rydberg atom radius) correspond to a Rydberg atom density  $\approx 10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ , in agreement with the estimated value ( $\approx 1\%$  of the atomic density) for the present two-photon excitation process. Moreover, the ratio between the interatomic distances for the  $13d$  and  $15d$  states, obtained from Fig. 2(b), corresponds to the ratio between their effective quantum numbers  $n^*$  [13]. This behavior is expected since the Rydberg atomic density  $N_{\text{Ry}}$  scales with  $(n^*)^{-3}$  and the interatomic distances vary with density as  $(N_{\text{Ry}})^{-1/3}$ .

The observed broadening of the lines as  $n$  increases is also an indication that the asymmetry in the excitation spectra is not due to the interaction between a Rydberg atom and a ground state atom. For this kind of Rydberg molecule, theoretical [1,28] and experimental [12] investigations showed that the potential curves oscillate as a function of the internuclear distance and that the depths of these oscillations decrease as  $n$  increases. Also, the magnitudes of the Rydberg-ground-state collision-induced broadening measured [29] are too small to account for the observed results. Furthermore, we stress that the observed asymmetric broadening cannot be explained by a dc Stark effect, since the excitation takes place before the occurrence of a dc field which is responsible for the symmetry breaking and the SHG.

The above results thus indicate that the coherent SH process can be used as a nondestructive technique to investigate the long range interaction between pairs of Rydberg atoms. The interest for nondestructive detection of Rydberg states has been enhanced due to potential applications for quantum information; and a coherent optical and nondestructive detection of excited Rydberg has been recently demonstrated using electromagnetic induced transparency (EIT) [30] in a ladder system. Another interesting aspect of the experimental approach is the possibility to study the statistical properties of the generated uv photons, which can include the contribution from pairs of uv photons emitted by two interacting Rydberg atoms. In fact, recent results [31] showed that the probability distribution for the number of Rydberg excitations can be highly sub-Poissonian. These observations are

attributed to a blockade of the Rydberg atom excitation and were obtained using short laser pulse, of order of 100 ns, to excite a small ensemble of cold atoms.

In conclusion, we have presented evidence of the Rydberg-Rydberg long range interaction using a two-photon resonant SHG process. The signature of the van der Waals long range interaction appears as an asymmetric line broadening with a red wing. This behavior is observed for the  $d$ -Rydberg states with  $n \approx 13$  and high pump intensity. We also show a qualitative agreement between the observed broadening and the predicted pair-interaction van der Waals

potentials in the case of  $13d$  and  $15d$  states. Our experimental approach using high density Rb vapor and a coherent nonlinear process, as a nondestructive detection, may contribute to new directions in the study of Rydberg atom interactions with possible applications to quantum information processing.

We acknowledge helpful discussions with D. Felinto and L. H. Acioli; and P. A. Silva for help in setting up the experimental apparatus. This work was supported by CNPq and CAPES (Brazilian Agencies).

- 
- [1] C. H. Greene, A. S. Dickinson, and H. R. Sadeghpour, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2458 (2000).
- [2] C. Boisseau, I. Simbotin, and R. Côté, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133004 (2002).
- [3] J. M. Raimond, G. Vitrant, and S. Haroche, *J. Phys B* **14**, L655 (1981).
- [4] S. M. Farooqi, D. Tong, S. Krishnan, J. Stanojevic, Y. P. Zhang, J. R. Ensher, A. S. Estrin, C. Boisseau, R. Côté, E. E. Eyler, and P. L. Gould, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 183002 (2003).
- [5] A. L. de Oliveira, M. W. Mancini, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 143002 (2003).
- [6] K. Singer, M. Reetz-Lamour, T. Amthor, L. G. Marcassa, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163001 (2004).
- [7] T. Amthor, M. Reetz-Lamour, S. Westermann, J. Denskat, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 023004 (2007).
- [8] D. Jaksch, J. I. Cirac, P. Zoller, S. L. Rolston, R. Côté, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2208 (2000).
- [9] M. D. Lukin, M. Fleischhauer, R. Côté, L. M. Duan, D. Jaksch, J. I. Cirac, and P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037901 (2001).
- [10] T. Vogt, M. Viteau, A. Chotia, J. Zhao, D. Comparat, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 073002 (2007).
- [11] A. Reinhard, T. C. Liebisch, B. Knuffman, and G. Raithel, *Phys. Rev. A* **75**, 032712 (2007).
- [12] C. H. Greene, E. L. Hamilton, H. Crowell, C. Vadla, and K. Niemax, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 233002 (2006).
- [13] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1994).
- [14] See, e.g., Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [15] J. Okada, Y. Fukuda, and M. Matsuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1301 (1981).
- [16] W. Jamroz, P. E. LaRoque, and B. P. Stoicheff, *Opt. Lett.* **7**, 148 (1982).
- [17] S. S. Vianna and C. B. de Araujo, *Phys. Rev. A* **44**, 733 (1991).
- [18] T. Mossberg, A. Flusberg, and S. R. Hartmann, *Opt. Commun.* **25**, 121 (1978).
- [19] K. Miyazaki, T. Sato, and H. Kashiwagi, *Phys. Rev. A* **23**, 1358 (1981).
- [20] S. Dinev, *J. Phys. B* **21**, 1681 (1988).
- [21] D. S. Bethune, *Phys. Rev. A* **23**, 3139 (1981).
- [22] A. Elçi and D. Depatie, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 688 (1988).
- [23] S. S. Vianna, J. W. R. Tabosa, and F. A. M. de Oliveira, *Opt. Commun.* **116**, 67 (1995).
- [24] D. Kim, C. S. Mullin, and Y. R. Shen, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2530 (1997).
- [25] F. Shen, J. Gao, A. A. Senin, C. J. Zhu, J. R. Allen, Z. H. Lu, Y. Xiao, and J. G. Eden, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 143201 (2007).
- [26] <http://quantendynamik.physik.uni-freiburg.de/potcalc.htm>
- [27] K. Singer, J. Stanojevic, M. Weidemüller, and R. Côté, *J. Phys. B* **38**, S295 (2005).
- [28] A. A. Khuskivadze, M. I. Chibisov, and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. A* **66**, 042709 (2002).
- [29] D. C. Thompson, E. Weinberger, G.-X. Xu, and B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. A* **35**, 690 (1987).
- [30] A. K. Mohapatra, T. R. Jackson, and C. S. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 113003 (2007).
- [31] T. Cubel Liebisch, A. Reinhard, P. R. Berman, and G. Raithel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 253002 (2005).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)