

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Formação de moléculas diatômicas  
heteronucleares utilizando pulsos de laser com  
frequência dependente do tempo

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal de São Carlos, como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Física.

**Área de Concentração:** Física Básica

**Orientador:** Emanuel Fernandes de Lima

Igor César de Almeida

São Carlos

2019

de Almeida, Igor César

Formação de moléculas diatômicas heteronucleares utilizando pulsos de laser com frequência dependente do tempo / Igor César de Almeida. -- 2019. 73 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Emanuel Fernandes de Lima

Banca examinadora: Leonardo Kleber Castelano , Sérgio Ricardo Muniz

Bibliografia

1. Física atômica e molecular. 2. Interação partícula-laser. 3. Fotoassociação. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

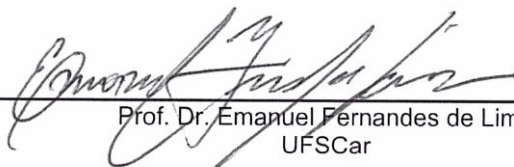


---

**Folha de Aprovação**

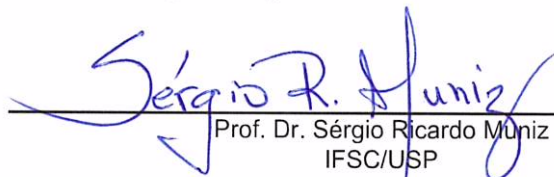
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Igor Cesar de Almeida, realizada em 15/02/2019:



---

Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima  
UFSCar



---

Prof. Dr. Sérgio Ricardo Muniz  
IFSC/USP



---

Prof. Dr. Leonardo Kleber Castelano  
UFSCar

## Agradecimentos

A Deus, que é Criador, Redentor e Santificador;

À Santíssima Virgem, obra prima da criação;

À minha amada esposa Daniela;

À minha mãe (Maria de Lourdes) e irmãos Marcio, Andrea e Kátia;

Aos meus sogros;

Aos meus amigos e parentes;

Aos bons professores, por terem fomentado o gosto pela física;

Ao professor Rino, por ter cedido o Cluster para as simulações;

Ao meu orientador Emanuel, pela boa orientação;

Ao criador do *software* Lyx, por ter possibilitado escrever essa dissertação em LaTeX sem dor;

A todos que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho, direta ou indiretamente.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

“São insensatos por natureza todos os que desconhecaram a Deus e, através dos bens visíveis, não souberam conhecer aquele que é, nem reconhecer o artista, considerando suas obras. Tomaram o fogo, ou o vento, ou o ar agitado, ou a esfera estrelada, ou a água impetuosa, ou os astros dos céus, por deuses, regentes do mundo. Se tomaram essas coisas por deuses, encantados pela sua beleza, saibam, então, quanto seu Senhor prevalece sobre elas, porque é o criador da beleza que fez essas coisas. Se o que os impressionou é a sua força e o seu poder, que eles compreendam, por meio delas, que seu criador é mais forte; pois é a partir da grandeza e da beleza das criaturas que, por analogia, se conhece o seu autor.”

Sabedoria 13,1-5

# Sumário

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>7</b>  |
| 1.1      | A física de baixas temperaturas . . . . .   | 7         |
| 1.2      | Controle quântico e produção de moléculas frias: história, estado da arte, problemas em aberto e possíveis soluções . . . . . | 9         |
| <b>2</b> | <b>Formulação do problema físico</b>  | <b>13</b> |
| <b>3</b> | <b>Métodos numéricos</b>  | <b>21</b> |
| 3.1      | Discretização espacial e a equação de Schrödinger independente do tempo .   | 21        |
| 3.1.1    | A base discreta B-Splines na diagonalização do Hamiltoniano . . . .   | 21        |
| 3.2      | O <i>split-operator method</i> para a evolução temporal . . . . .   | 26        |
| <b>4</b> | <b>Apresentação de Resultados: Fotoassociação e Estabilização Vibracional de um par de átomos dissimilares sem rotação</b>    | <b>28</b> |
| 4.1      | Descrição do modelo . . . . .   | 28        |
| 4.2      | Construção do <i>chirped pulse</i> . . . . .  | 32        |
| 4.3      | Aplicações . . . . .  | 36        |
| 4.3.1    | Estabilização na rota (1) . . . . .   | 40        |
| 4.3.2    | Estabilização na rota (2) . . . . .   | 42        |
| 4.3.3    | Estabilização na rota (3) . . . . .   | 43        |
| 4.3.4    | O papel do parâmetro $\tau$ . . . . .   | 45        |
| <b>5</b> | <b>Conclusão e perspectivas</b>   | <b>47</b> |
|          | <b>Referências</b>  | <b>48</b> |
|          | <b>Apêndice I: Teorema da área</b>  | <b>52</b> |
|          | <b>Apêndice II: Dos dados à interpretação final</b>   | <b>61</b> |
|          | <b>Apêndice III: Unidades atômicas</b>  | <b>72</b> |

## Resumo

Nesse trabalho, buscamos estudar meios de induzir a formação e a estabilização vibracional de moléculas frias heteronucleares por meio do uso de pulsos de nanosegundos na faixa do infravermelho. Partindo de um par de átomos frios dissimilares em colisão, nosso objetivo é formar uma molécula no estado eletrônico-vibracional fundamental, levando-a a esse estado por meio da interação com um laser. Para atingir tal objetivo, nós nos utilizamos de um pulso de frequência dependente do tempo que, seguindo a anarmonicidade do potencial interatômico, promove a criação de moléculas e sua estabilização passando por uma rota de transições pré-definidas. Tal abordagem se demonstrou satisfatória, formando de modo eficiente moléculas no estado vibracional fundamental. Todas as simulações foram feitas com um modelo que representa um átomo de Lítio e um átomo de Césio em colisão com temperatura na faixa dos milikelvins.

## Abstract

In this work, we consider the formation and vibrational stabilization of cold heteronuclear molecules using infrared nanosecond pulses. Starting with a pair of colliding cold atoms of dissimilar species, we aim to form a molecule in its electronic and vibrational ground level by means of the interaction with the laser field. In order to meet this goal, we propose the employment of a single pulse with a time-dependent frequency that, following the interatomic potential anharmonicity, promotes the formation and stabilization of a molecule following a predefined transition pathway. We show that the proposed scheme can efficiently form cold molecules in the vibrational ground level. Calculations have been performed for a model representing a collision between a lithium atom and a cesium atom in the millikelvin temperature range.



# 1 Introdução

## 1.1 A física de baixas temperaturas

Os fenômenos físicos que ocorrem em temperaturas muito menores do que as quais estamos sujeitos é uma área que fomenta grande interesse na comunidade científica. Desde 1908, quando Heike Kamerlingh Onnes condensou Hélio resfriando-o à 3K (que é a temperatura comumente atribuída ao vácuo do espaço) as temperaturas obtidas em laboratório vem caindo a uma taxa de aproximadamente uma ordem de grandeza por década [1], e nessas baixas temperaturas fenômenos físicos até então desconhecidos foram observados.

Alguns dos mais importantes marcos na física de baixas temperaturas foram: a proposta teórica do resfriamento magnético de sólidos, feita de modo independente por Peter Dee e William Giauque em 1926, o resfriamento do hélio líquido à marca de  $2 \times 10^{-3}$  K por meio da diluição de hélio líquido  $^3\text{He}$  com  $^4\text{He}$ : tal mecanismo foi sugerido por Heinz London e aplicado efetivamente no contexto experimental por P. Das em 1964 e aperfeiçoado ao longo das décadas subsequentes, o resfriamento magnético de núcleos atômicos, proposto em 1934 por C. J Gorter e demonstrado experimentalmente por Nicholas Kurti em 1956 e finalmente o resfriamento de átomos com uso de lasers, proposto pela primeira vez em 1975 por T. Hansch e A. Schawlow: com esse mecanismo Steven Chu chegou pela primeira vez na região dos  $\mu\text{K}$  e William Phillips, fazendo uso de armadilhas magnéticas, chegou ainda mais perto do zero absoluto. Em 1989 o físico francês Claude Cohen-Tannoudji refinou o processo e atingiu pela primeira vez temperaturas na casa das centenas de nK, rendendo a ele, à Chu e à Phillips o Nobel de física em 1997. Hoje em dia, já é possível obter via resfriamento por laser temperaturas da ordem de 1 nK ( $1 \times 10^{-9}\text{K}$ ).

Junto com esses marcos vieram também varias descobertas. A mais importante delas talvez tenha sido a supercondutividade, fenômeno que foi descoberto em 1911 por H.K Onnes e no qual vários metais e compósitos passam por uma transição de fase de segunda ordem em temperaturas suficientemente baixas. Essa nova fase supercondutora possui resistência elétrica nula e, além de fomentar vasto interesse prático, levou a outras descobertas experimentais que levantaram problemas teóricos, como o efeito Hall quântico e quase-partículas de estatística fracionária (que rendeu um Nobel à Robert Betts Laughlin em 1998). Também foi descoberta a superfluidez do Hélio no qual este passa a se comportar como um fluido ideal, exibindo características exóticas como por exemplo vórtices quantizados. A superfluidez foi pela primeira vez observada em laboratório em 1938 por Piotr Kapitza e Jack Allen após resfriarem  $^4\text{He}$  a uma temperatura de 2 K. O isótopo fermiônico  $^3\text{He}$ , cujo estado superfluido surge na faixa dos 3 mK foi descoberto depois. O estado superfluido do  $^3\text{He}$  possui propriedades exóticas que ajudaram a esclarecer por analogia alguns pontos obscuros no contexto da física de partículas, sobretudo com relação ao Boson de Higgs. Há também a condensação de Bose-Einstein que foi prevista por Albert Einstein após aplicar a mecânica estatística quântica criada por Satyendra Nath Bose

no contexto de partículas massivas não-interagentes. A explicação teórica dessa condensação veio antes de qualquer teoria acerca da condensação de gases clássicos em líquidos e apontou o caminho para uma possível explicação de tal mecanismo, ainda misterioso na época. Na condensação de Bose-Einstein, a grosso modo, partículas bosônicas passam a popular um único estado, o de mais baixa energia, dando origem à uma função de onda macroscópica que descreve o comportamento do sistema como um todo. Com o advento do resfriamento por laser tornou-se possível resfriar nuvens atômicas a temperaturas tão baixas que a observação do condensado seria a princípio possível. Com essa tecnologia suficientemente desenvolvida, a expectativa para a criação experimental de um condensado era grande e essa expectativa se tornou realidade em 1995 por meio do trabalho de Cornell e Weiman, no qual foi montado um aparato de seis lasers para resfriar um gás diluído de átomos de rubídio. Um conjunto de bobinas magnéticas foram ligadas depois disso, aprisionando essa nuvem de átomos. Pelo método do resfriamento evaporativo foi possível diminuir a extensão espacial da nuvem e também resfriá-la, de modo que 2000 átomos foram levados à uma temperatura de 20 nK, sendo 170 nK a temperatura na qual a condensação ocorreu. Ketterle, concomitantemente, fez um condensado muito maior, de 5 milhões de átomos, cuja condensação aconteceu a 2  $\mu$ K. Esses experimentos renderam a Ketterle, Cornell e Weiman o Nobel de física de 2001. O interesse teórico nos condensados é muito grande, principalmente por ele exibir macroscopicamente propriedades quânticas.

As descobertas advindas do acesso a temperaturas mais baixas são inúmeras e significativas, o que nos faz entender a importância de pesquisas básicas nessa área. Uma das muitas áreas de pesquisa que surgiram dessa linha de física de baixas temperaturas é a manipulação de átomos frios. A tecnologia para resfriar átomos está bem consolidada a décadas e os átomos frios produzidos podem ser utilizados em diversos contextos, que vão desde sensores interferométricos ultra-precisos e relógios atômicos até feixes de íons focados e átomos de Rydberg, esses últimos promissoras opções para solução de problemas em aberto na engenharia de computadores quânticos. Há um grande interesse também no estudo de moléculas frias devido às possíveis aplicações em química ultrafria, metrologia e computação quântica. Entretanto os métodos utilizados para resfriar átomos em geral não funcionam em moléculas, que em virtude de sua complicada estrutura interna acabam sendo mais difíceis de controlar. O método mais efetivo para gerar moléculas frias até agora é a fotoassociação (ligação química entre dois átomos induzida por laser) ou magnetoassociação (ligação química entre dois átomos induzida por campo magnético) de átomos já resfriados [2]. Um problema desses métodos é que as moléculas geradas podem ser formadas em estados vibracionais altamente excitados, sendo então instáveis. É preciso então (no caso da fotoassociação) aplicar um laser com características tais que a molécula formada seja também estável. O ramo da física que busca controlar a dinâmica de um sistema quântico é o chamado “controle quântico”, e ele é particularmente útil no contexto abordado.

## 1.2 Controle quântico e produção de moléculas frias: história, estado da arte, problemas em aberto e possíveis soluções

O controle quântico surge com o propósito de manipular ativamente, com o uso de campos externos, processos físicos e químicos na escala atômica e molecular, originalmente reações químicas. Na década de 60, alguns pesquisadores passaram a cogitar a possibilidade de controle de reações químicas com uso de laser, com o propósito de promover dissociação molecular seletiva. A ideia era ajustar a frequência de um laser monocromático para a frequência característica de uma ligação química molecular qualquer. Esperava-se que a energia do laser fosse absorvida de modo seletivo, levando à excitação e, por fim, à quebra da ligação química. Na década de 70 esse plano foi colocado em prática experimentalmente mas os resultados foram insatisfatórios: a energia depositada pelo laser era rapidamente redistribuída por todos os níveis da molécula, esquentando-a do mesmo modo que uma simples elevação da temperatura do gás faria. Isso levava à quebra da ligação dos átomos mais fracamente ligados, o que não era via de regra o que interessava. O trabalho de N. Bloembergen e A.H Zewail em 1984 [3] levantou alguns pontos acerca do porquê dos fracassos até então e também sugeriu alternativas, uma delas sendo o uso de pulsos ultra-curtos, muito mais curtos que o tempo médio de relaxação da molécula ( $< 1ns$ ). Com o amadurecimento das concepções sobre as características físicas das nuvens moleculares, com a melhora na tecnologia de confinamento de gases [4] e com o avanço da tecnologia dos lasers (modelagem da forma do pulso, pulsos de curtíssima duração, na casa dos femtosegundos, pulsos de frequência dependente do tempo [5, 6], etc) finalmente o foto-controle de reações químicas se tornou uma realidade.

Como já dito na subseção anterior, a produção de gases frios e ultrafrios é de grande interesse para a comunidade dos físicos em geral [7, 8]. Dentro dessa área, há um interesse especial em gases constituídos de moléculas heteronucleares que possuem momento de dipolo permanente, porque estas possuem uma vasta gama de aplicações que exploram o acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas [9]. É interessante também que este gás seja constituído majoritariamente de moléculas no estado rovibracional fundamental, pois o gás assim fica mais estável [10].

No contexto experimental da fotoassociação uma das técnicas de controle mais utilizadas é a chamada *pump-dump*. Nela são utilizados dois pulsos na faixa do visível/ultravioleta (que é a região de frequência na qual a tecnologia dos lasers está mais desenvolvida) que interagem com um par de átomos: o primeiro pulso promove a ligação entre os átomos, gerando uma molécula num estado eletrônico excitado (*pump*), enquanto o segundo pulso leva a molécula ao estado eletrônico fundamental (*dump*, que pode ser tanto para um estado ligado, que é o que se deseja, quanto um estado dissociado). É possível também utilizar apenas o primeiro pulso, se a probabilidade da molécula decair para um estado ligado for suficiente pros propósitos do experimento. O uso de dois pulsos, entretanto,

permite uma vasta gama de resultados em virtude do fenômeno de interferência quântica, fenômeno que está no cerne do controle quântico desde seus primeiros sucessos [11]. Recentemente, foi mostrado que um único *chirped pulse* (ou seja, um pulso de frequência dependente do tempo, ou pulso com *chirp*) pode ser mais eficiente na fotoassociação do que dois pulsos separadamente [12]. Naturalmente, a forma funcional da frequência deve ser tal que promova o *pump* e o *dump* de um modo análogo ao caso de dois pulsos. Uma dificuldade dessa abordagem é que o tempo de vida dos estados eletrônicos excitados costuma ser curto, impondo então um limite de tempo para a realização do processo.

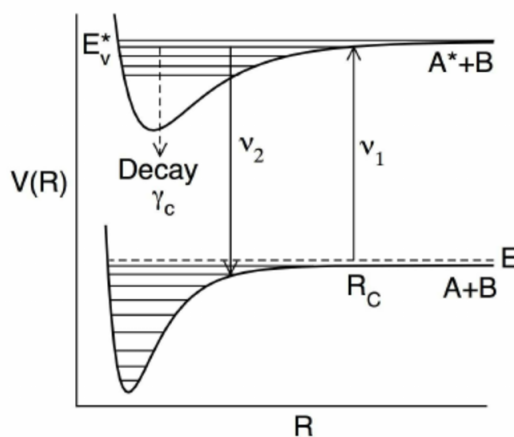


Figura 1 - Diagrama representando o processo de fotoassociação com uma ( $\nu_1$  + decaimento espontâneo) ou duas frequências ( $\nu_1 + \nu_2$ ) na faixa do visível/UV [13].

Uma outra alternativa é o uso de um pulso único, na faixa dos Terahertz (infravermelho distante), que promova a fotoassociação diretamente no estado fundamental [9]. É uma alternativa relativamente pouco explorada (pois a tecnologia dos lasers na faixa dos Terahertz não é tão bem desenvolvida quanto a dos lasers na faixa do visível, ao menos no aspecto de modelagem do pulso e modulação da frequência) e que tem o escopo de validade reduzido: só vale para moléculas que possuam momento de dipolo permanente (ou seja, moléculas heteronucleares). Esse momento de dipolo permanente acopla os estados livres com os níveis rovibracionais ligados no estado eletrônico fundamental, ou seja,  $\langle \xi_{livre} | \mu | \varphi_{ligado} \rangle \neq 0$ . Do ponto de vista teórico, essa é uma alternativa interessante, pois o custo computacional de simulação é menor. Além do mais, o tempo de vida do estado eletrônico fundamental é em geral bem mais longo do que o tempo de vida do estado eletrônico excitado, o que permite que o processo seja realizado mais lentamente.

Experimentalmente, várias moléculas heteronucleares já foram formadas via fotoassociação, como por exemplo  ${}^7\text{Li}{}^{133}\text{Cs}$  [14],  ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$ ,  ${}^6\text{Li}{}^{40}\text{K}$ ,  ${}^{39}\text{K}{}^{85}\text{Rb}$ ,  ${}^{41}\text{K}{}^{87}\text{Rb}$ ,  ${}^{23}\text{Na}{}^{133}\text{Cs}$ ,  ${}^{85}\text{Rb}{}^{133}\text{Cs}$ ,  ${}^{185}\text{Yb}{}^{87}\text{Rb}$ ,  ${}^{170}\text{Yb}{}^{174}\text{Yb}$  e  ${}^{174}\text{Yb}{}^{176}\text{Yb}$  [2]. Na prática, a nuvem de gás é confinada por meio de uma armadilha magneto-óptica e são utilizados pulsos de laser na faixa do visível/ultravioleta (esquema *pump-dump*) para realizar a fotoassociação, sendo que,

em geral, esses pulsos tem suas características definidas com base em parâmetros atômico-moleculares estimados via simulação *ab initio*. Nesse contexto, ainda não é prática comum realizar a fotoassociação usando pulsos infravermelhos, mas a tecnologia destes vem evoluindo e se tornando pouco a pouco uma realidade nos laboratórios [15, 16], sendo então provável que em breve surjam pesquisadores interessados em realizar a fotoassociação dessa maneira. Recentemente, foi demonstrado em um trabalho teórico que o uso concomitante de pulsos no infravermelho com um *chirped pulse* UV/visível ajustado para promover fotoassociação via *pump-dump* pode promover resultados melhores do que cada um dos pulsos separadamente [12]. Dentro desse contexto, já se investigou teoricamente a fotoassociação com uso de pulsos de formas fixas [17–19] e por meio da aplicação do chamado controle ótimo quântico [20].

Uma ferramenta comum para criação de pulsos para formação de moléculas estáveis (ao menos no contexto teórico, mas também com aplicações experimentais) é a teoria do controle ótimo quântico. Tal teoria está intimamente associada ao controle quântico e à teoria clássica de controle (que é amplamente aplicada no contexto industrial e aeroespacial, por exemplo) e consiste em encontrar, por métodos variacionais, o formato de um determinado campo externo que maximiza o valor esperado de um determinado observável dados certos vínculos. A aplicação do controle ótimo no contexto da mecânica quântica surgiu nos anos 80 [21, 22] e vem se desenvolvendo até hoje. Alguns dos desenvolvimentos mais importantes foram alguns esquemas iterativos de convergência rápida [23, 24], a generalização para incluir dissipação [25–27] (essencial no contexto de sistemas quânticos abertos, onde ocorre decoerência) e a extensão da teoria para maximizar vários objetivos ao mesmo tempo [28]. Os campos gerados via controle ótimo são possivelmente os melhores possíveis com relação à maximização do valor esperado de um determinado observável, sem sombra de dúvidas, mas eles costumam possuir uma forma funcional complicada, difícil de se reproduzir em laboratório, embora a tecnologia de modelagem de pulsos venha evoluindo continuamente. Outros [29] realizam o processo de fotoassociação e estabilização utilizando não teoria de controle ótimo, mas sim um trem de pulsos monocromáticos. A dificuldade aqui se situa na quantidade de parâmetros livres a se definir, o que torna o esquema pouco prático.

Uma alternativa mais amigável aos físicos experimentais consiste na construção de um pulso único com frequência dependente do tempo (*chirped pulse*), adaptada à anarmonicidade do potencial interatômico. Alguns trabalhos mais antigos, em temperatura ambiente (e portanto, com processos de duração na casa dos femtosegundos) no contexto de fotodissociação já demonstraram que há uma probabilidade maior de dissociação molecular utilizando um pulso do tipo do que com um pulso monocromático [30, 31]. Por isso, nesse trabalho, propusemos um esquema em que a frequência do pulso varre um espectro de frequências de ressonância entre os níveis vibracionais em uma direção que leva à níveis cada vez menos excitados. Nosso trabalho visa a fotoassociação e estabilização

de átomos frios, e portanto a escala de tempo é algumas ordens de grandeza maior do que seria se estivéssemos trabalhando com temperatura ambiente, na faixa dos nanosegundos. A grande vantagem desse método é possibilitar uma fórmula para o *chirp* expressável em termos de funções elementares e com poucos parâmetros livres, evitando o problema da difícil reprodutibilidade experimental do campo gerado via controle ótimo quântico e evitando lidar com o grande número de parâmetros livres que complica a modelagem do trem de pulsos.

Nessa dissertação desenvolvemos técnicas teóricas com o fim de maximizar a formação de moléculas polares estáveis via interação com laser (na faixa do infravermelho distante) no regime frio ( $1mK < T < 1K$ ). Buscamos no nosso trabalho fotoassociar pares de átomos dissimilares e estabilizar a molécula formada, levando-a ao estado vibracional fundamental por meio da manipulação da forma funcional da frequência do pulso, sendo o desenvolvimento de formas funcionais adequadas o foco principal do nosso trabalho. Não levamos em conta na nossa modelagem excitações eletrônicas e graus de liberdade rotacionais, focando nos níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. Usamos para tal uma aproximação do sistema molecular para vários sistemas de dois níveis, construindo assim uma forma funcional para a frequência em termos de funções elementares.

## 2 Formulação do problema físico

Buscamos neste trabalho otimizar o processo de fotoassociação e estabilização molecular por meio da manipulação de propriedades de um pulso de laser incidente num par de átomos dissimilares em colisão. Em  $t = 0$  podemos descrever nosso par por um ket de estado  $|\psi(t = 0)\rangle$ . Podemos, para um tempo qualquer  $t > 0$ , descrever nosso estado por meio da aplicação do operador unitário de evolução temporal

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle \quad (1)$$

esse operador obedece a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, 0) = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \hat{U}(t, 0) \quad (2)$$

sendo  $H$  o operador hamiltoniano. A solução formal para esse problema quando o Hamiltoniano para diferentes tempos comuta [32] é

$$\hat{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}(t')\right) \quad (3)$$

Para o nosso problema, a Hamiltoniana<sup>1</sup> pode ser dividida numa parte independente do tempo, relativa ao par de átomos ( $\hat{H}_{par}$ ), e uma parte dependente do tempo, relativa à interação entre os átomos e o laser incidente ( $\hat{H}_{int}$ )

$$\hat{H} = \hat{H}_{par} + \hat{H}_{int}(t) \quad (4)$$

Para escrever o hamiltoniano do par de átomos em colisão, vamos partir do formalismo lagrangeano. Podemos ver o par de átomos em colisão como um conjunto finito de partículas carregadas. Considerando o par de átomos como dois núcleos pontuais de carga  $n_1e$  e  $n_2e$ , coordenadas  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  e massas  $m_1$  e  $m_2$ , além de  $n_1 + n_2$  elétrons de carga  $-e$ , coordenadas  $\mathbf{u}_i$  e massas  $\mathbf{m}_i$ , podemos escrever a função Lagrangeana como

$$\begin{aligned} L_{ee} &= \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} \frac{\mathbf{m}_i \dot{u}_i^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^{(n_1+n_2)} \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} V_{ee}(|u_i - u_j|) \\ L_{nn} &= \frac{m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2}{2} + V_{nn}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ L_{ne} &= - \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} V_{ne}(|u_i - r_j|) \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Classicamente, função Hamiltoniana (feminino). Quanticamente, operador Hamiltoniano (masculino).

$$L_{par} = L_{ee} + L_{ne} + L_{nn} \quad (5)$$

Fazendo uma transformação de Legendre, encontramos a Hamiltoniana do sistema

$$\begin{aligned} H_{ee} &= \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mathbf{m}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^{(n_1+n_2)} \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} V_{ee}(|u_i - u_j|) \\ H_{ne} &= + \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} V_{ne}(|u_i - r_j|) \\ H_{nn} &= \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V_{nn}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ H_{par} &= H_{ee} + H_{ne} + H_{nn} \end{aligned} \quad (6)$$

Agora podemos também escrever a Hamiltoniano que expressa a interação entre as partículas e o pulso de laser. Para cada partícula, teremos genericamente a seguinte Lagrangeana

$$L_i = -(q\Phi - q\dot{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{A}) \quad (7)$$

E então a Lagrangeana de interação átomo-laser fica

$$\begin{aligned} L_{int} &= -\left\{ \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} (-e\Phi + e\dot{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{A}) + \sum_{j=1}^2 (q\Phi - q\dot{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{A}) \right\} \\ &-(n_1 + n_2)e + q_1 + q_2 = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Se trabalharmos com o calibre de Coulomb, vale a seguinte relação

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (9)$$

E conseqüentemente, vale a equação de Laplace para o potencial escalar do laser

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (10)$$

Uma solução trivial para o potencial escalar é tomá-lo igual a zero, o que simplifica a Lagrangeana de interação

$$L_{int} = -\left( \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} (e\dot{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{A}) + \sum_{j=1}^2 (-q\dot{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{A}) \right) \quad (11)$$

Podemos então somar à Lagrangeana um diferencial total com relação ao tempo que seja conveniente na simplificação do problema, visto que Lagrangeanas que diferem apenas por



um diferencial total com relação ao tempo são equivalentes (delas resultam as mesmas equações de movimento).

$$L_{int} \rightarrow L_{int} + \frac{d}{dt} \left[ \sum_{i=1}^{(n_1+n_2)} (e\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{A}) + \sum_{j=1}^2 (-q\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{A}) \right] \quad (12)$$

E assim chegamos na seguinte Lagrangeana

$$L_{int} = - \left\{ \sum_{i=1}^{n_1+n_2} -e\mathbf{u}_i + \sum_{j=1}^2 q\mathbf{r}_j \right\} \cdot \frac{d\mathbf{A}}{dt} \quad (13)$$

Como no nosso problema o comprimento de onda do laser é muito maior que o raio atômico, a variação espacial do potencial vetor no átomo é muito pequena, tornando possível a seguinte aproximação

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} \simeq \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A} \rightarrow 0 \quad (14)$$

E, por isso, podemos então trocar o termo do potencial vetor na Lagrangeana por expressões que fiquem em função dos campos elétrico e magnético

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\Phi \rightarrow -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \text{ pois } (\partial_x A \simeq 0) \end{aligned} \quad (15)$$

E por fim chegamos à Lagrangeana no chamado calibre de comprimento (length gauge) [33, 34]

$$L_{int} = \left\{ \sum_{i=1}^{n_1+n_2} -e\mathbf{u}_i + \sum_{j=1}^2 q\mathbf{r}_j \right\} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (16)$$

Onde podemos identificar o termo entre chaves com o momento de dipolo do sistema. Para levar em conta o comportamento real de “nuvem” que o elétron tem, podemos primeiramente escrever essa mesma Lagrangeana deste modo

$$L_{int} = \left\{ \int \mathbf{r}' \left[ \sum_{i=1}^{n_1+n_2} -\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{u}_i)e + q\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) + q\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \right] dV' \right\} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (17)$$

E daí podemos trocar a densidade de carga  $[\sum_{i=1}^{n_1+n_2} -\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{u}_i)e + q\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) + q\delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2)]$  por uma densidade de carga qualquer  $\rho(x, y, z, t)$  que descreva de modo satisfatório o caráter extenso dos entes quânticos. Fazendo uma transformação de Legendre, podemos escrever finalmente a Hamiltoniana de interação do sistema

$$H_{int} = - \left\{ \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}', t) dV' \right\} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (18)$$

A integral da esquerda da fórmula acima pode ser identificada com o momento de dipolo dos átomos, levando à conhecida Hamiltoniana de interação laser-molécula no calibre de comprimento<sup>2</sup>

$$H_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (19)$$

É conveniente trabalhar na base dos autoestados do sistema sem ação do laser por diversos motivos (entre eles o fato de que a parte independente do tempo do operador evolução temporal assume uma forma mais simples e o fato de que é mais fácil analisar os processos de fotoassociação e estabilização vibracional nessa base<sup>3</sup>). Para isso, precisamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}_{par}\Xi = E_{par}\Xi \quad (20)$$

Podemos expressar o Hamiltoniano  $\hat{H}_{par}$  como:

$$\hat{H}_{par} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (21)$$

Onde  $\hat{T}$  representa operadores de energia cinética e  $\hat{V}$  representa operadores de energia potencial. Essa equação não pode ser resolvida exatamente para um sistema molecular e o termo de energia potencial relativo a interação elétron-núcleo não possibilita que separemos nossa equação em uma parte nuclear e uma parte eletrônica. Precisamos então resolver a nossa equação em dois passos: esse procedimento é chamado de aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação, levamos em conta que os elétrons, por serem mais leves, se movem muito mais rapidamente que os núcleos. Na análise do movimento eletrônico, podemos considerar que os núcleos estão fixos (*clamped-nuclei approximation*). Isso faz com que nós possamos desprezar o termo relativo ao operador energia cinética  $\hat{T}_n$  e o operador relativo à energia coulombiana de repulsão internuclear (que é uma constante se considermos o núcleo aproximadamente estático). Esse novo Hamiltoniano, que chamamos de Hamiltoniano eletrônico, é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (22)$$

Esse é o primeiro passo da aproximação de Born-Oppenheimer [35] [36]. Usando-a, podemos encontrar a função de onda eletrônica

$$\hat{H}_e \chi_\alpha^e(u_i; r_1, r_2) = E_\alpha^e \chi_\alpha^e(u_i; r_1, r_2) \quad (23)$$

---

<sup>2</sup>É interessante notar que o momento de dipolo permanente entre o par de átomos é uma função complicada da posição destes e de seus orbitais. Neste caso, ou se pode utilizar fórmulas analíticas que expressem aproximadamente o comportamento do dipolo ou se pode ajustar uma curva (usando splines, por exemplo) a pontos experimentais relativos ao par de átomos estudado

<sup>3</sup>De qualquer modo, precisamos das autoenergias para obter as frequências de transição entre dois níveis, frequências essas cruciais no nosso trabalho

$r_1, r_2$  fixos

Para cada posição relativa do núcleo, teremos um conjunto de autoenergias  $E_e^\alpha$ . Obtendo tais energias (em geral por meio de aproximações na qual se varia a posição relativa entre os núcleos em passos pequenos), podemos escrever  $E_e^\alpha(\mathbf{r})$  como funções contínuas. No segundo passo, no qual desejamos analisar a dinâmica nuclear, primeiramente definimos novas energias potenciais efetivas  $\hat{V}'_{nn}{}^\alpha(\mathbf{r})$ , dada por

$$\hat{V}'_{nn}{}^\alpha(\mathbf{r}) = \hat{V}_{nn}(\mathbf{r}) + E_e^\alpha(\mathbf{r}) \quad (24)$$

As autofunções  $|\chi_\alpha^e\rangle$  constituem um conjunto completo de funções no espaço vetorial de n-elétrons. Então qualquer função de onda relativa ao nosso sistema deve estar em um espaço gerado pelo produto tensorial dos autoestados do espaço n-eletrônico e o dos autoestados do espaço nuclear, ou seja:

$$\Xi = \sum_p \sum_q c_{pq} |\Psi_p(\mathbf{r})\rangle |\chi(\mathbf{r}')_q\rangle \quad (25)$$

Um segundo passo da aproximação é desconsiderar os termos cruzados, ou seja, consideraremos que nossa função de onda está em um espaço gerado por autofunções relativas a mesma coordenada relativa  $\mathbf{r}$ .

$$\Xi = \sum_p c_p |\Psi_p(\mathbf{r})\rangle |\chi(\mathbf{r}')_p\rangle \quad (26)$$

Usando a função de onda (26) como *anzats* para a equação de Schrödinger relativa ao operador  $\hat{H}_{par}$ , obtemos

$$\left( \hat{H}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n \right) \sum_p c_p |\Psi_p(\mathbf{r})\rangle |\chi(\mathbf{r}')_p\rangle = E \sum_p c_p |\Psi_p(\mathbf{r})\rangle |\chi(\mathbf{r}')_p\rangle \quad (27)$$

Multiplicando a equação por  $\langle \chi_q^e |$  nós obtemos um conjunto de equações diferenciais acopladas

$$\sum_p c_p \left\{ \hat{V}'_{nn,p} \delta_{pq} + \langle \chi_q | \hat{T}_n | \chi_p \rangle \right\} |\Psi_p\rangle = E |\Psi_p\rangle \quad (28)$$

Isso mostra que os estados eletrônicos são acoplados pelo operador energia cinética nuclear. Para desacoplar esses estados, assumimos que o operador energia cinética nuclear é diagonal na base eletrônica, ou seja:

$$\langle \chi_q | \hat{T}_n | \chi_p \rangle = \delta_{pq} \langle \chi_q | \hat{T}_n | \chi_p \rangle \quad (29)$$

Isso expressa que a dinâmica nuclear possui um estado eletrônico bem definido (no caso, o estado eletrônico fundamental). Essa é a chamada aproximação adiabática de Born-

Oppenheimer, e é em grande parte dos casos válida, embora existam casos onde os elementos não-diagonais são relevantes [37] [13]. Nessa aproximação, nossa equação de Schrödinger fica:

$$\left(T_n + V'_{nn}{}^0 + \langle \chi_q | \hat{T}_n | \chi_q \rangle\right) |\Psi_p\rangle = E |\Psi_p\rangle \quad (30)$$

Finalmente, consideramos que as correções diagonais  $\langle \chi_q | \hat{T}_n | \chi_q \rangle$  também são desprezíveis, o que é usualmente válido [38]. Sendo assim, a equação de Schrödinger que deveremos resolver para encontrar os autovalores e autoestados nucleares se torna:

$$\left(\hat{T}_n + \hat{V}'_{nn}{}^0\right) \Psi_{\nu lm} = E_{\nu lm} \Psi_{\nu lm} \quad (31)$$

Ou seja, a dinâmica nuclear é equivalente (com a mudança de variáveis dada pelas equações (32) e (33)) ao problema quântico de um corpo submetido ao potencial equivalente  $\hat{V}'_{nn}{}^0(\mathbf{r})$ . É feita então a seguinte mudança de variáveis

$$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}, \mathbf{R} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{R} &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 m_2} \\ M &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (33)$$

A coordenada  $\mathbf{R}$  é constante (pois com o laser desligado não há ação de forças externas) e portanto pode ser tomada convenientemente como a origem do sistema. Nesse novo sistema de coordenadas o Hamiltoniano nuclear pode ser escrito em coordenadas esféricas (devido à simetria do problema) do seguinte modo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (34)$$

$$V = V'_{nn}{}^0$$

Usando

$$\Psi = \frac{\phi(r)}{r} Y(\theta, \varphi) \quad (35)$$

chegamos a seguinte expressão

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left\{ -\frac{1}{r} \frac{d^2 \phi}{dr^2} Y - \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) \frac{\phi}{r} - \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\varphi^2} \frac{\phi}{r} \right\} + (V - E) \frac{\phi Y}{r} = 0 \quad (36)$$

multiplicando toda a expressão por  $\frac{r^3}{RY}$  conseguimos transformar a equação homogênea em uma soma de uma função que só depende da coordenada de posição e uma função que só depende das coordenadas angulares. O único modo dessa equação ser satisfeita é se

cada uma dessas funções for uma constante  $a$ . A parte angular particularmente pode ser escrita como

$$\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\varphi^2} = aY(\theta, \varphi) \quad (37)$$

Essa equação tem como solução os bem conhecidos harmônicos esféricos  $Y_m^l(\theta, \varphi)$ . Já para a constante (autovalores) do lado direito, vale

$$a = l(l + 1), \quad l \text{ inteiro positivo} \quad (38)$$

substituindo o operador da equação angular pelo seu autovalor e voltando para a equação geral, temos, multiplicando por  $\frac{\hbar^2}{2M}$

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{l(l+1)\phi}{r^2} \right) + (E - V(r))\phi = 0 \quad (39)$$

Essa é a equação de Schrödinger independente do tempo relativa ao nosso par de átomos em colisão. Como, no nosso caso o campo elétrico do laser é linearmente polarizado, o número quântico magnético é conservado e podemos expandir a função de onda em qualquer instante do tempo [10] como

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \sum_{\nu=0}^{\nu_{max}} a_{\nu,l}(t) \phi_{\nu,l}(r) Y_l^0(\theta, \varphi) + \int_0^{\infty} b_{k,l}(k, t) \xi_l(k, r) Y_l^0(\theta, \varphi) dk \right] \quad (40)$$

com

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2 \phi_{\nu,l}}{dr^2} + \frac{l(l+1)\phi_{\nu,l}}{r^2} \right) + V(r)\phi_{\nu,l} = E_{\nu,l}\phi_{\nu,l}(r, k) \quad (41)$$

para os estados ligados, e

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2 \xi_l}{dr^2} + \frac{l(l+1)\xi_l}{r^2} \right) + V(r)\xi_l = E_{k,l}\xi_l(r, k) \quad (42)$$

para os estados livres.

Podemos, para simplificar o problema, olhar apenas para os graus de liberdade vibracionais da molécula. Nesse caso, tomamos  $l = 0$ , o que nos leva ao seguinte problema de Sturm-Liouville

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2 \phi}{dr^2} \right) + V(r)\phi = E\phi \quad (43)$$

Em geral o potencial intermolecular  $V(r)$  é uma função complicada da posição. Para representar tal potencial, podemos usar funções analíticas que se comportem de modo parecido com o potencial real, como por exemplo o potencial de Morse [39] ou o mais preciso Morse/Long-Range [40]. Outra alternativa é ajustar uma curva à pontos experimentais, por exemplo com uso de splines, que foi o que fizemos neste trabalho. Encontrada a base

de autoestados, podemos expandir a função de onda nesta base do seguinte modo

$$\psi(r, t) = \sum_{\nu=0}^{\nu_{max}} a_{\nu}(t)\phi_{\nu} + \int_0^{\infty} b(k, t)\xi(k)dk \quad (44)$$

Na base dos autoestados o operador Hamiltoniano independente do tempo é diagonal e suas componentes não nulas são as energias  $E_{\nu}$  e  $E(k)$ . Para de fato encontrar o espectro de autoestados e realizar a evolução temporal, utilizamo-nos de discretizações espaço-temporais que transformam o infinito incontável de autoestados livres em um número finito deles, tornando assim possível a solução das equações acima.

## 3 Métodos numéricos

### 3.1 Discretização espacial e a equação de Schrödinger independente do tempo

A equação de Schrödinger independente do tempo, assim como a vasta maioria das equações diferenciais, possui solução analítica em um número extremamente limitado de casos. Ela faz parte de uma classe de equações diferenciais lineares: as equações de Sturm-Liouville. Um dos modos de resolver (em uma dimensão) equações desse tipo é partir de uma discretização no espaço. Na mecânica, tratamos a posição como uma grandeza contínua, e portanto os auto-valores e auto-estados do operador posição na mecânica quântica também são contínuos, constituindo um infinito incontável de valores e sendo então intratável do ponto de vista computacional. O processo de discretizar e truncar o espaço (ou seja, trocar o espaço infinito por uma caixa de tamanho  $r_{max}$  e trocar o espaço contínuo por uma grade de pontos) faz com que o problema de Sturm-Liouville, que antes na forma matricial seria expresso por “matrizes” infinitas e contínuas, seja agora representado por matrizes finitas, com número finito de termos. Reduzindo esse problema complicado à uma equação de autovalores é possível resolver o problema computacionalmente sem maiores dificuldades, tendo em vista que a álgebra linear é uma das áreas mais bem desenvolvidas da matemática numérica [41]. Existem vários modos de distribuir os pontos: o modo mais simples é criar uma grade com espaçamento constante, ou seja, com pontos da forma

$$x_k = k\Delta x, \quad k \in \mathbb{N} \quad (45)$$

É isso que é feito, por exemplo, no método do Fourier Grid Hamiltonian [42], um dos métodos mais simples de discretização espacial. Existem outras maneiras mais sofisticadas de distribuir os pontos, que se tornam vantajosas seja porque a convergência é mais rápida, seja porque concentra em certas regiões mais críticas do espaço uma quantidade maior de pontos, melhorando a precisão sem necessidade de uma alta densidade de pontos ao longo de toda a caixa. Nesse trabalho, utilizamos o método das B-Splines, escolha essa justificada pela convergência rápida e pela possibilidade de que escolhamos livremente os pontos da grade. Os estados ligados a serem encontrados no nosso sistema estão restritos a uma região muito pequena do espaço se comparada com as dimensões da caixa, e portanto precisamos de uma enorme densidade de pontos nessa região para conseguirmos descrever corretamente o comportamento desses estados.

#### 3.1.1 A base discreta B-Splines na diagonalização do Hamiltoniano

O método que escolhemos para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo é usando uma base de B-splines definida sobre uma grade de pontos escolhidos livremente. A explicação aqui dada é sucinta: para mais detalhes, pode-se recorrer ao trabalho de H.

Bachau [41] ou o livro de de Boor [43]. A rigor, uma B-spline de ordem  $k$  designa um conjunto de funções que constitui a base mais compacta possível para funções do tipo spline. As splines são muito utilizadas no contexto de interpolação numérica: são funções definidas em um intervalo compacto e que são constituídas de polinômios de grau  $k - 1$  “colados” uns nos outros de modo a gerar uma função contínua e diferenciável (a condição de continuidade pode também abranger derivadas de ordem mais alta, até  $k - 2$ ). Cada um desses polinômios que juntos formam a spline é definido em um sub-intervalo do intervalo compacto no qual está definida a spline. O conceito de base aqui é análogo ao conceito já conhecido advindo da teoria de Sturm-Liouville e da álgebra linear: a B-Spline de ordem  $k$  é constituída de funções que, combinadas linearmente, podem construir qualquer spline de ordem  $k - 1$ .

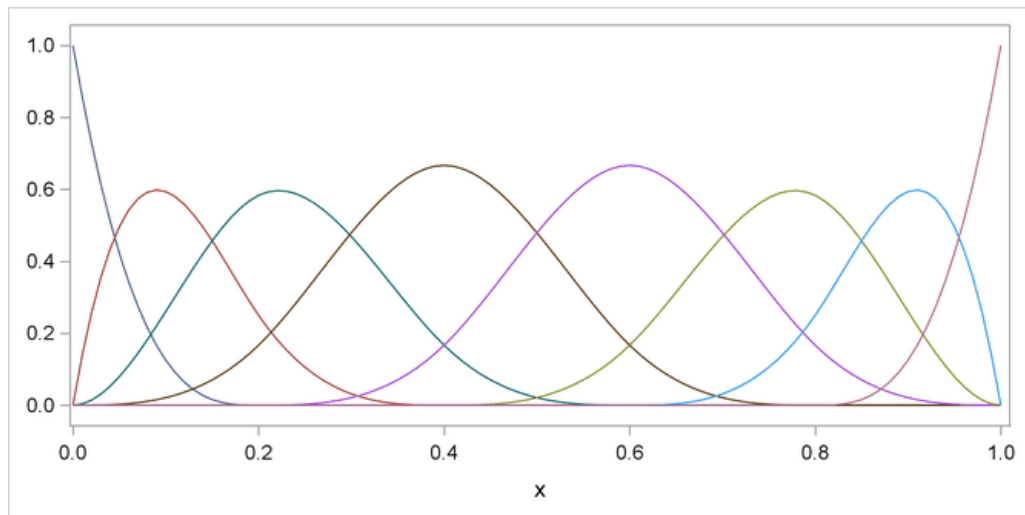


Figura 2: Exemplo de B-Splines. Imagem retirada de <https://bit.ly/2U5PoQG>

As funções da base B-spline podem ser descritas, de modo informal, também como polinômios “colados” uns aos outros e com determinadas condições de continuidade impostas nos pontos de “colagem”. Esses polinômios foram descobertos na década de 50, mas com o advento de computadores mais potentes na década de 90 suas aplicações aumentaram exponencialmente, inclusive no contexto da física atômica e molecular. O uso de B-splines na resolução de um problema de Sturm-Liouville exige que discretizemos e truncemos o espaço. Uma vantagem desse método sobre os demais (Fourier Grid, polinômios de Chebyshev, etc) é que ele permite que você escolha como irá distribuir os pontos da base discretizada da posição, permitindo que se coloque mais pontos numa região espacial de maior interesse e que necessite de maior precisão numérica.

Para entender como se pode utilizar as B-Splines na solução de um problema de Sturm-Liouville primeiramente é necessário explicar o significado de alguns parâmetros básicos dessas funções:

Seja um intervalo  $I = [a, b]$  dividido em  $l$  subintervalos  $I_j = [\xi_j, \xi_{j+1}]$  por  $l + 1$  pontos  $\xi_j$  em ordem crescente:



$$a = \xi_1 < \xi_2 < \dots < \xi_{l+1} = b \quad (46)$$

Os pontos  $\xi_j$  são denominados *breakpoints*. Cada B-spline, como já dito, é formada por "remendos" de polinômios, sendo que cada um destes remendos é definido num intervalo  $I_j$ . Associemos com os *breakpoints* (bps) interiores uma sequência de números naturais  $\nu_j$  com  $j = 2, \dots, l$ . Esses números definem as condições de continuidade que as B-Splines terão nos *breakpoints* relacionados, ou seja, no *breakpoint*  $\nu_j$  elas serão de classe  $C^{\nu_j-1}$ . Em geral, para os pontos extremos do intervalo, ou seja,  $\xi_1$  e  $\xi_{l+1}$ , postulamos  $\nu_1 = \nu_{l+1} = 0$ . Chamemos de nós uma sequência  $\{t_i\}$  de pontos em ordem ascendente tais que:

$$\{t_i\}_{i=1,\dots,m} \text{ com } t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_m \quad (47)$$

$$t_1 = t_2 = \dots = t_{\mu_1} = \xi_1$$

$$t_{\mu_1+1} = \dots = t_{\mu_1+\mu_2} = \xi_2$$

⋮

$$t_{\mu_1+\dots+\mu_{l+1}} = \dots = t_{\mu_1+\dots+\mu_k} = \xi_{l+1} \quad (48)$$

com  $k = l + 1$ . Chamamos  $\mu_i$  a multiplicidade do nó  $t_i$  no *breakpoint*  $\xi_j$ . A multiplicidade, o número de *breakpoints* e os números naturais que definem as condições de continuidade se relacionam segundo a seguinte expressão:

$$\mu_j = k - \nu_j \quad (49)$$

Normalmente se escolhe para os nós interiores uma multiplicidade igual à unidade. Sendo assim, é fácil ver que nos nós interiores as B-Splines serão de classe  $C^{k-2}$ . Dadas essas condições, teremos  $n = l + k - 1$  B-splines. Cada função da base B-spline pode ser definida de modo unívoco pela sua ordem  $k > 0$  e um conjunto de  $(k + 1)$  nós  $\{t_{i-k+1}, \dots, t_i\}$ . Usualmente, para problemas ordinários, se escolhe  $\mu = k$  nos extremos,  $\mu = 1$  nos pontos interiores e  $k \approx 7 - 10$  (utilizamos  $k=15$  no nosso trabalho). Sabendo disto e distribuindo os pontos de modo adequado, pode-se criar uma base de B-splines por meio da subrotina BSPLVB (que está disponível para Fortran), que avalia recursivamente e de modo estável as splines dados  $k$ , a sequência de nós, o valor da abcissa e o índice do "nó esquerdo"  $t_i$  (que determina quantas e quais B-splines são não-nulas dentro do intervalo especificado), índice que pode ser encontrado por meio da subrotina INTERV. Se as derivadas das B-splines precisarem ser avaliadas, basta utilizar a subrotina BSPLVD<sup>4</sup>. A seguir, definiremos mais alguns conceitos e algumas propriedades das B-Splines para que, após isso, possamos explicar como se dá a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo.

---

<sup>4</sup>Para mais informações sobre essas subrotinas indico a referência [43]

Dado um intervalo  $[a, b]$  qualquer, uma *piecewise polynomial function* nesse intervalo é definida como uma função que pode ser escrita do seguinte modo:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n c_i B_i(x) \quad (50)$$

Dada um intervalo aberto com dois nós adjacentes nas fronteiras,  $]t_i, t_{i+1}[$ , exatamente  $k$  funções  $\{B_{i-k+1}, B_{i-k+2}, \dots, B_{i-1}, B_i\}$  da base B-Spline são não nulas. Isso pode ser visualizado na figura 3, retirada do artigo de H. Bachau [41].

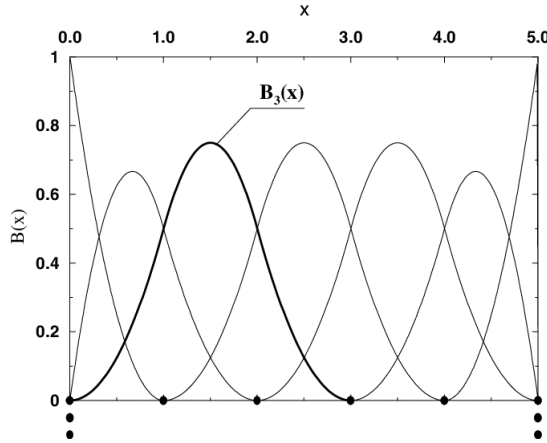


Figura 3: Representação gráfica de uma caixa com grade equispaçada com 10 nós  $\{0, 0, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5\}$ ,  $l = 4$  *breakpoints* internos  $\{1, 2, 3, 4\}$ , e  $n = l + k - 1 = 7$  funções da base B-Splines de ordem 4 (ou seja, são polinômios de ordem 3 definidos por partes).

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo usando essa base, primeiramente devemos restringir o domínio da variável radial para  $[r_{min}, r_{max}]$ . Esse intervalo é então quebrado em vários segmentos, cada um deles terminando nos *breakpoints*. Distribui-se então os nós, colocando  $k$  nós nos *breakpoints* externos (o que é necessário para que a função de onda se anule fora da caixa) e um nó pra cada *breakpoint* interno (para garantirmos continuidade máxima dentro da caixa). Há total liberdade na escolha dos *breakpoints*, e eles devem ser escolhidos de modo a tornar mais densa a distribuição nas regiões de maior interesse, como por exemplo nas proximidades do poço de potencial. Podemos escrever, a princípio, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo como combinação linear de B-splines:

$$\psi_n(r) = \sum_{i=1}^N c_i^n B_i(r) \quad (51)$$

Em cada intervalo, apenas  $k$  funções da base são não-nulas e vale também que  $B_i(x) \cdot B_j(x) = 0$  quando  $|i - j| \geq k$ . Isso faz com que, em cada intervalo  $r \subset [t_i, t_{i+1}]$ , nós

possamos escrever

$$\psi_n(r) = \sum_{j=i-k+1}^i c_j^n B_j(r) \quad (52)$$

Devemos então resolver a seguinte equação de autovalores:

$$\mathbf{H}_l \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c} \quad (53)$$

onde  $\mathbf{H}_l$ ,  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{S}$  são matrizes, com  $\mathbf{c}$  sendo a matriz das componentes da função de onda na base das B-splines e as outras tem suas componentes dadas pelas seguintes expressões:

$$(\mathbf{H}_l)_{ij} = -\frac{1}{2} \int_0^L B_i(r) \frac{d^2}{dr^2} B_j(r) dr + \frac{l(l+1)}{2} \int_0^L \frac{B_i(r) B_j(r)}{r^2} dr + \int_0^L B_i(r) V(r) B_j(r) dr \quad (54)$$

$$(\mathbf{S})_{ij} = \int_0^L B_i(r) B_j(r) dt \quad (55)$$

O segundo termo da equação 55 surge devido ao fato de que as B-splines não formam uma base ortonormal. Se considerarmos apenas os níveis vibracionais, então  $l = 0$ . As integrais preferencialmente devem ser avaliadas pelo método da quadratura gaussiana em **cada um** dos sub-intervalos. Como em cada intervalo apenas  $k$  funções da base são não-nulas, nossa matriz resultante terá uma grande quantidade de zeros. Para B-splines de ordem  $N$ , a quantidade de pontos necessária para avaliar as integrais não precisa ser muito maior do que  $(2N)$  para que o resultado convirja. Uma vantagem das B-splines é que elas são não-nulas apenas para uma determinada faixa do intervalo total, ou seja, a matriz resultante tem vários termos nulos. Além disso, as matrizes resultantes são simétricas. Isso diminui o custo computacional de diagonalização.

Em particular, a matriz  $\mathbf{S}$  é simétrica e positiva e o Hamiltoniano também é simétrico. Existem subrotinas bem consolidadas capazes de resolver de modo geral um problema generalizado de auto-valores nessas condições, como por exemplo a subrotina DSYGV do LAPACK. Resolvendo esse problema obtemos então as autoenergias e os autoestados de nosso sistema. Este método é claramente mais complicado que os outros (ex: Fourier Grid, FFT, métodos de Chebyshev) no que tange à dificuldade de implementação computacional, porém essa complicação adicional pode valer a pena se houver a necessidade uma precisão mais alta.

### 3.2 O *split-operator method* para a evolução temporal

O *split-operator method* surge em 1982 [44] e é aplicado no contexto de interação átomo-laser por Paul DeVries, em um artigo de 1990 (publicado em 1991) [45]. Esse é um método de evolução temporal, ou seja, dado um estado inicial  $|\psi(t=0)\rangle$  podemos com ele calcular  $|\psi(t>0)\rangle$ , resolvendo assim a equação de Schrödinger dependente do tempo. A solução formal para esse problema é dada por

$$|\psi(r, t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(r, 0)\rangle \quad (56)$$

sendo  $U$  o operador evolução temporal. Este operador é dado por

$$\hat{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i \int_0^t \hat{H}(t') dt'}{\hbar}\right) \quad (57)$$

e é claro que, dado  $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_m < t$  podemos decompor o operador evolução temporal em várias partes

$$\hat{U}(t, 0) = \hat{U}(t, t_m) \hat{U}(t_m, t_{m-1}) \dots \hat{U}(t_1, 0) \quad (58)$$

Um dos cerne do *split-operator method* é decompor o operador evolução temporal em partes relativas a intervalos de tempo  $\Delta t = t_k - t_{k-1}$  suficientemente pequenos, a fim de que a variação temporal do Hamiltoniano seja desprezível neste intervalo. No caso de um Hamiltoniano cuja dependência temporal estivesse em um termo do tipo  $\sin(\omega t)$ , precisaríamos ter  $\Delta t \ll \frac{1}{\omega}$ , por exemplo. É interessante, além disso, separar o operador em partes dependentes e independentes do tempo. Notando que o Hamiltoniano pode ser separado em  $H_0 + H_1(t)$ , podemos escrever

$$\hat{U}(t_m, t_{m-1}) = e^{-\frac{i(H_0 + H_1(t))\Delta t}{\hbar}} \quad (59)$$

a questão é que os termos na exponencial são operadores. Neste caso, a regra  $e^C = e^A e^B$  vale não se  $C = A + B$  (como seria se  $A$  e  $B$  fossem escalares) e sim quando é satisfeita a identidade de Baker-Campbell-Hausdorff-Dynkin [46]

$$C = A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \frac{1}{12}[[B, A], A] + \dots \quad (60)$$

Isso mostra que a expansão

$$e^{-\frac{i(H_0 + H_1)}{\hbar}\Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}H_1\Delta t} \quad (61)$$

vai gerar um erro da ordem de  $\frac{1}{2}[\hat{H}_0, \hat{H}_1]$ . Uma maneira de se conseguir uma aproximação melhor é expandindo o operador evolução temporal do seguinte modo

$$\hat{U}(t_m, t_{m-1}) \simeq e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0+H_1)\Delta t} = e^{-i\frac{H_0}{2\hbar}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}H_1\Delta t} e^{-i\frac{H_0}{2\hbar}\Delta t} = \tilde{U}(t_m, t_{m-1}) \quad (62)$$

deste modo, o erro será da ordem de  $\frac{1}{12}[\hat{H}_0, \hat{H}_1], \hat{H}_1] + \frac{1}{12}[\hat{H}_1, \hat{H}_0], \hat{H}_0]$ . Então, genericamente, poderíamos resolver aproximadamente a equação de Schrödinger dependente do tempo do seguinte modo

$$|\psi(r, t)\rangle = \tilde{U}(t, t_m)\tilde{U}(t_m, t_{m-1})\dots\tilde{U}(t_1, 0)|\psi(r, 0)\rangle \quad (63)$$

entretanto, note que a exponencial de um operador (matriz) só é exata em uma dada base quando o operador é diagonal nessa base. Escrevendo

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_{n=0}^{n_{ig}} a_n |\phi_n\rangle + \int_{r_{dis}}^{\infty} b(k)\xi(k)dr \quad (64)$$

sendo  $|\phi_n\rangle$  os auto-estados ligados de  $\hat{H}_0$  e  $|\xi(r)\rangle$  os auto-estados livres, temos que os termos independentes do tempo de  $\tilde{U}$  serão diagonais, pois  $\hat{H}_0$  é diagonal. Entretanto,  $e^{-\frac{i}{\hbar}H_1\Delta t}$  não o será. Então uma maneira de contornar isso é diagonalizar  $\hat{H}_1(t)$  e encontrar as matrizes  $M$  e  $M^\dagger$  tais que

$$M\hat{H}_1(t)M^\dagger = \hat{H}_{1diagonal} \quad (65)$$

como

$$e^{-\frac{i}{\hbar}H_1\Delta t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1(t)\Delta t)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{i}{\hbar}\Delta t)^n}{n!} \hat{H}_1^n \quad (66)$$

então

$$Me^{-\frac{i}{\hbar}H_1\Delta t}M^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{i}{\hbar}\Delta t)^n}{n!} M\hat{H}_1^n M^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{i}{\hbar}\Delta t)^n}{n!} \hat{H}_{1diagonal}^n = e^{-\frac{i}{\hbar}H_{1diagonal}\Delta t} \quad (67)$$

e portanto, na base dos auto-estados, cada passo da evolução temporal fica

$$|\psi(r, t_0 + \Delta t)\rangle = e^{-i\frac{H_0}{2\hbar}\Delta t} Me^{-\frac{i}{\hbar}H_{1diagonal}(t_0)\Delta t} M^\dagger e^{-i\frac{H_0}{2\hbar}\Delta t} |\psi(r, t_0)\rangle \quad (68)$$

e basta repetir este passo  $N_t$  vezes, partindo de  $\tilde{U}(\Delta t, 0)$  e chegando a  $\tilde{U}(t, t - \Delta t)$  de modo que  $N\Delta t = t$ . Assim podemos obter  $|\psi(r, t)\rangle$  na base dos auto-estados.

## 4 Apresentação de Resultados: Fotoassociação e Estabilização Vibracional de um par de átomos dissimilares sem rotação

### 4.1 Descrição do modelo

Estudamos nessa seção a molécula de Lítio-Césio no regime frio, promovendo a fotoassociação e a estabilização vibracional de um par de átomos livres através da interação deles com um laser de frequência dependente do tempo na faixa dos Terahertz. A forma funcional da frequência como função do tempo foi expressa em termos de funções elementares e construída de modo a aproximar cada transição para uma inversão de população em um sistema de dois níveis no qual vale a Rotating Wave Aproximation (RWA)<sup>5</sup>. A ideia foi inspirada pelo trabalho de Chelkowski, Bandrauk e Corkum [31], que construiu uma forma funcional polinomial no contexto de dissociação molecular em um sistema simplificado, e pelo trabalho de Levin et al, no qual foram utilizados pulsos de frequência dependente do tempo para promover a criação de moléculas no contexto experimental [47]. A molécula de LiCs contém 51 estados vibracionais ligados, sendo que o estado ligado com maior acoplamento com os níveis do contínuo é o nível  $|45\rangle$  (figura 4). Essa molécula em específico faz parte da classe dos dímeros alcalinos heteronucleares, uma classe de moléculas que possui momento de dipolo permanente, característica que as torna interessantes do ponto de vista da comunidade dos físicos e que permite a realização da fotoassociação sem a necessidade de promover excitação eletrônica. Utilizamos uma molécula de Lítio-Césio em específico porque ela possui um momento de dipolo permanente particularmente grande [12].

---

<sup>5</sup>Ver apêndice para mais detalhes

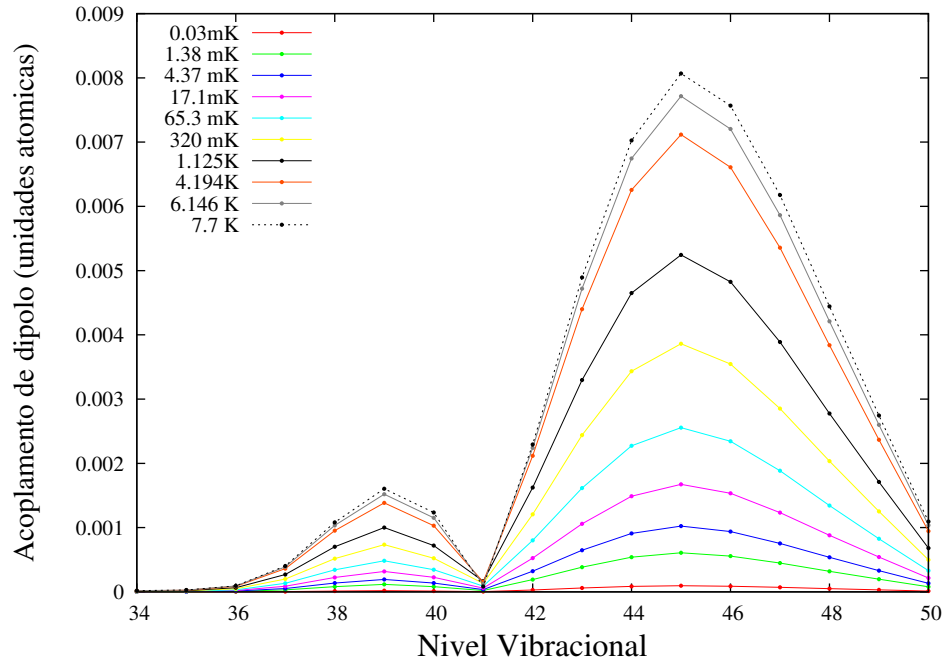


Figura 4: Acoplamento entre estados vibracionais ligados e estados do contínuo de energia em unidades de temperatura  $E/k_B$

A função Hamiltoniana que descreve o movimento relativo de dois átomos distintos em colisão sob ação de um laser expresso por um campo elétrico linearmente polarizado é dada pela seguinte expressão (no calibre de comprimento):

$$H = H_0 + H_1 = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \mu(r) \cdot E(t) \quad (69)$$

onde  $p$  é o momento linear relativo entre os átomos,  $m$  é a massa reduzida e  $V(r)$  é o potencial interatômico (figura 5), com  $r$  expressando a distância relativa entre os núcleos atômicos, considerados aqui partículas pontuais.

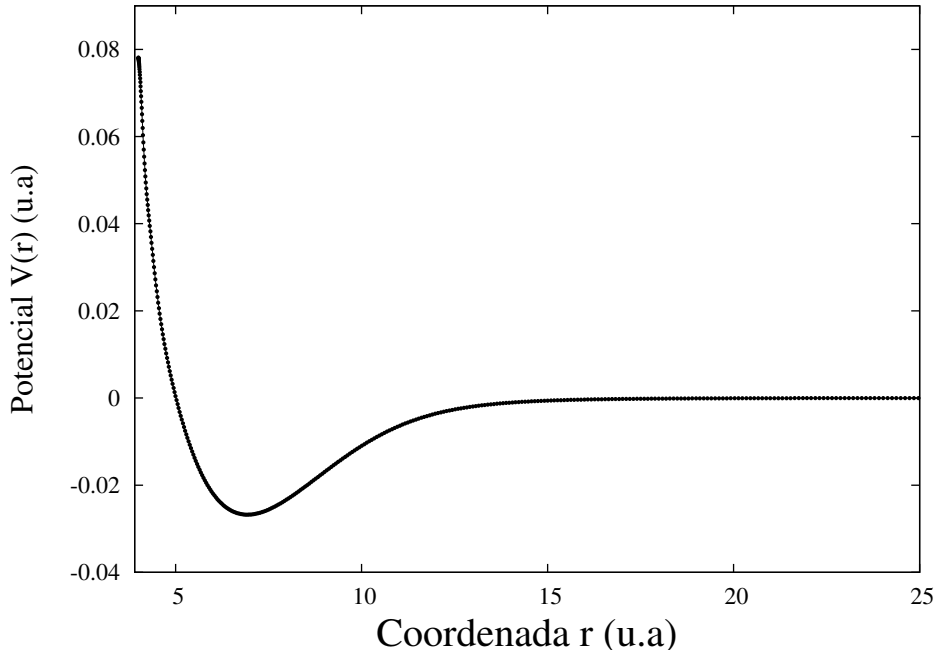


Figura 5: Gráfico do potencial  $V(r)$  entre os átomos de lítio e césio em função da posição, obtido ajustando uma curva à pontos experimentais obtidos por Staantum et. al (2007)[48]

Os dois primeiros termos na equação (69) definem a Hamiltoniana sem perturbação  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$ , que descreve a colisão entre os átomos sem a presença do campo externo do laser. A interação molécula-laser é dada pelo produto escalar do momento de dipolo permanente  $\mu(r)$  (figura 6) e o campo elétrico do laser  $E(t)$ .

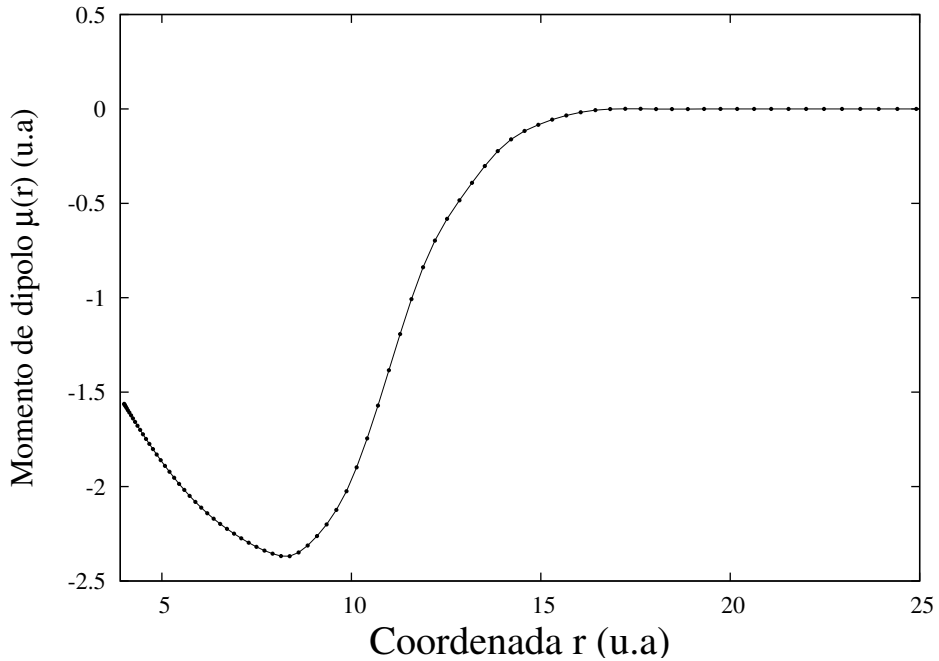


Figura 6: Gráfico relativo ao momento de dipolo permanente  $\mu(r)$  do sistema estudado em função da posição. Gráfico obtido ajustando uma curva a pontos experimentais obtidos por Aymar e Dulieu (2005) [49].



Partimos aqui do pressuposto de que os átomos em colisão estão no estado eletrônico fundamental e, para simplificar a análise em um primeiro momento, consideramos apenas os graus de liberdade vibracionais.

O par de átomos em colisão é expresso pelo seguinte pacote Gaussiano:

$$\psi(r, t = 0) = \langle r | \psi(0) \rangle = \left( \frac{2}{\pi a^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{ik_0 r - \frac{(r-r_0)^2}{a^2}} \quad (70)$$

Nessa expressão,  $a$ ,  $r_0$  e  $\hbar k_0 < 0$  são parâmetros que ajustam a meia-largura à meia-altura, a posição inicial e o momento inicial relativo do pacote de onda, respectivamente.

Nós aqui concebemos uma situação na qual tanto a fotoassociação quanto a estabilização vibracional fossem induzidas por um único pulso de duração  $\Delta t_p$  ligado no instante  $t = t_0$  e desligado no instante  $t = t_N$ . Tal pulso é expresso matematicamente pela seguinte expressão:

$$E(t) = S(t)E_0 \sin[\omega(t)t] \quad (71)$$

Nela,  $E_0$  é a amplitude do pulso e  $S(t)$  é uma função-envelope que modela de modo satisfatório a suavidade do ligar e do desligar do pulso de laser.

Para obter o espectro de energias do potencial interatômico efetivo, espectro este composto por um número discreto de estados ligados e um número infinito contínuo de estados livres, criamos uma grade de B-Splines com uma sequência não homogênea de *breakpoints* [41]. Utilizamos B-Splines de ordem 15, com 19988 *breakpoints* e 20015 nós, o que nos dá 20000 funções na nossa base. Isso permitiu que resolvessemos a seguinte equação de autovalores:

$$H_0 |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle \quad (72)$$

em uma caixa grande de tamanho  $r_{max} = 1250$  unidades atômicas<sup>6</sup>. Com isso, pudemos obter os autoestados  $|\nu\rangle$  e suas respectivas energias  $E_\nu$ . A equação de Schrödinger dependente do tempo é resolvida expandindo a função de onda na base gerada pelos autoestados do Hamiltoniano sem ação do laser. Como resolvemos essa equação em uma caixa, tornamos discreto o número contínuo de autoestados livres<sup>7</sup>. Devido ao espaçamento entre os pontos da grade espacial (ver 3.1.1) temos também um limite máximo para energias, ou seja, obtemos  $N_r$  auto-estados livres até um dado valor máximo de energia, sendo  $N_r$  o número de pontos na grade espacial. Entretanto, tal valor é desnecessariamente grande, sendo então conveniente truncar o número de autoenergias e autoestados para as simulações subsequentes, sem qualquer perda de generalidade, pois trabalhamos em escalas de energia tais que esses autoestados de maior energia não seriam relevantes, ou seja, toda a dinâmica do nosso trabalho ocorre dentro desse subespaço vetorial truncado.

<sup>6</sup>Ver apêndice III para saber mais sobre unidades atômicas

<sup>7</sup>Isso é análogo ao que acontece quando resolvemos a equação de Schrödinger em uma caixa e comparamos com o resultado obtido na solução para partícula livre. No primeiro caso há um infinito discreto de estados, no segundo, um contínuo de estados não-normalizáveis.

Substituindo essa expansão na equação de Schrödinger dependente do tempo, obtivemos um sistema de equações diferenciais de primeira ordem acopladas para os coeficientes da expansão. Resolvemos essas equações usando o chamado *split-operator method* explicado em detalhes na seção 3.2, dividido em  $N_t$  passos, sendo  $N_t \approx 3 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ .

## 4.2 Construção do *chirped pulse*

O nosso objetivo, dado o problema, exigia a elaboração de um pulso capaz de promover tanto a fotoassociação quanto a estabilização vibracional. A ideia central do nosso esquema foi considerar uma rota de transição específica consistindo em  $N$  transições, partindo do estado inicial e transicionando para estados cada vez menos excitados até chegar ao estado vibracional fundamental.

$$|\psi(t=0)\rangle \equiv |\nu_0\rangle \rightarrow |\nu_1\rangle \rightarrow |\nu_2\rangle \rightarrow \dots \rightarrow |\nu_{N-1}\rangle \rightarrow |\nu_N\rangle \equiv |\nu=0\rangle \quad (73)$$

Na expressão acima, a primeira transição expressa o processo de fotoassociação de um estado inicial  $|\psi(t=0)\rangle$  em um estado vibracional altamente excitado  $\nu_1$  e as outras transições correspondem ao processo de estabilização vibracional, com  $\nu_{k+1} < \nu_k$  e com  $|\nu_N\rangle$  sendo o nível vibracional fundamental. Usamos no nosso pulso um envelope dado pela seguinte expressão:

$$S(t) = \begin{cases} \sin^2 \left[ \frac{\pi(t-t_0)}{2(t_u-t_0)} \right] & t_0 \leq t \leq t_u \\ 1 & t_u < t \leq t_d \\ \sin^2 \left[ \frac{\pi(t-2t_d+t_N)}{2(t_N-t_d)} \right] & t_d < t < t_N \end{cases} \quad (74)$$

onde  $t_u$  é o instante no qual o pulso termina de ligar e  $t_d$  é o instante no qual o pulso começa a desligar. Fora dos intervalos expressos acima o laser se encontra desligado, ou seja, o valor de  $S(t)$  é zero. Podemos visualizar melhor os parâmetros na figura 7.

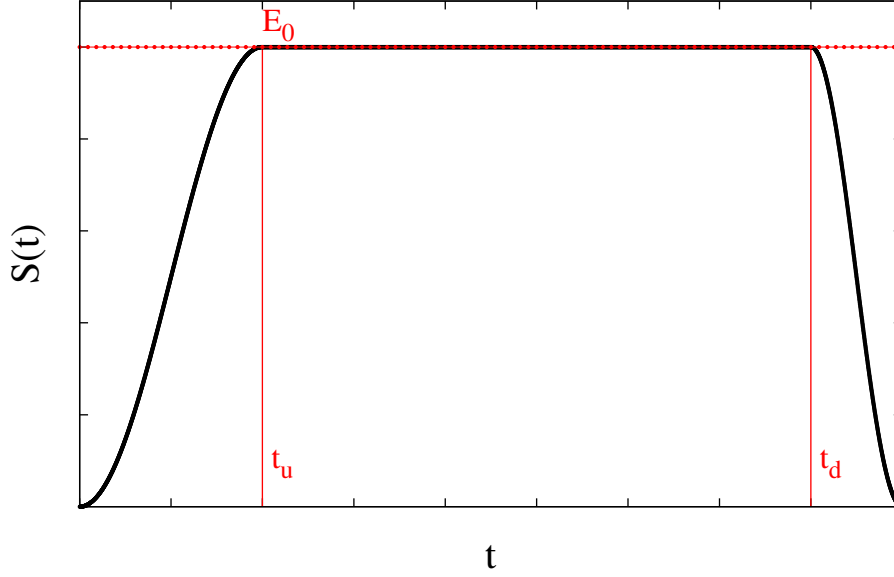


Figura 7: Forma funcional, fora de escala, do envelope que expressa a suavidade do ligar e do desligar do laser, envelope esse modelado pela função  $S(t)$

Nós dividimos a duração do pulso em  $N$  intervalos  $\Delta t_k \equiv t_k - t_{k-1}, k = 1, \dots, N$  e escolhemos a seguinte fórmula analítica para a frequência:

$$\omega(t) = \sum_{k=1}^{N-1} \beta_k \tanh\left(\frac{3(t - t_k + \tau)}{\tau}\right) + \beta_N \quad (75)$$

onde  $\beta_k = \frac{(\omega_k - \omega_{k-1})}{2}$  e  $\beta_N = \frac{(\omega_1 + \omega_N)}{2}$ . Os  $\omega_k$  são as frequências de Bohr correspondentes à cada transição  $|\nu_k\rangle \rightarrow |\nu_{k-1}\rangle$  entre os estados ligados, cujo valor pode ser obtido por meio da expressão  $\hbar\omega_k = |E_{\nu_k} - E_{\nu_{k-1}}|$ ,  $k = 2, \dots, N$ . A frequência de fotoassociação  $\omega_1$  foi ajustada de modo a corresponder à ressonância entre a energia média do pacote de onda inicial ( $k_B T$ ) e a energia do estado ligado mais excitado da rota de transição. A forma funcional de  $\omega(t)$  garante a ressonância do laser com a  $k$ -ésima transição entre os instantes de tempo  $t_{k-1}$  e  $t'_k$ , onde  $t'_k = t_k - 2\tau$ ,  $k = 1, \dots, N-1$  e  $t'_N = t_N$ . É interessante notar que existem intervalos de tempo  $[t'_k, t_k]$  nos quais o nosso laser não está em ressonância com nenhuma transição: é nesse intervalo de tempo que nosso laser muda de uma frequência de ressonância para outra.

A escolha da função tangente hiperbólica se deu pelo fato de que seu contradomínio está restrito ao intervalo  $] -1, 1[$ , com  $\lim_{x \rightarrow \infty} \tanh(x) = 1$  e  $\lim_{x \rightarrow -\infty} \tanh(x) = -1$  (figura 8).

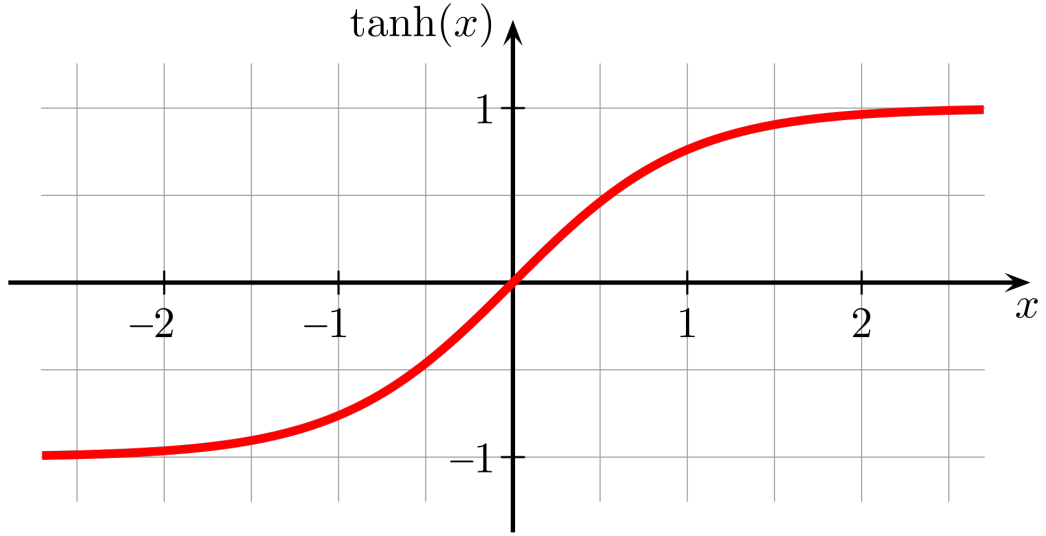


Figura 8: Gráfico da função  $\tanh(x)$

Se  $t = t_k - 2\tau = t'_k$ , temos  $\tanh(-3) \simeq -0.995$ , ou seja, nossa frequência ainda é a frequência de ressonância da  $(k-1)$ -ésima transição. Se  $t = t_k - \tau = t'_k + \tau$ ,  $\tanh(0) = 0$ , ou seja, nossa frequência é neste momento a média da  $(k-1)$ -ésima frequência de ressonância e a  $k$ -ésima frequência de ressonância. Quando  $t = t_k$ ,  $\tanh(3) \simeq 0.995$  e estaremos então, de acordo com nosso modelo, na  $k$ -ésima frequência de ressonância. Como a forma funcional da frequência é constituída de somas de tangentes hiperbólicas, inicialmente temos todas iguais a -1. Isso resulta na seguinte soma telescópica:

$$\omega(t=0) = \frac{\cancel{\omega_2} + \omega_1 - \cancel{\omega_3} + \cancel{\omega_2} + \dots - \cancel{\omega_N} + \cancel{\omega_{N-1}} + \cancel{\omega_N} + \omega_1}{2} = \omega_1 \quad (76)$$

Ou seja, em  $t = 0$  nós temos que a frequência é igual a  $\omega_1$ , a frequência de fotoassociação. Conforme o tempo aumenta e se torna maior que o tempo de fotoassociação,  $\beta_3 = \frac{\omega_3 - \omega_2}{2}$  passa a multiplicar uma tangente hiperbólica positiva e que tende a 1. Isso faz com que a frequência do laser mude para  $\omega_2$  pelo mesmo princípio de soma telescópica mostrada na equação 76. Conforme o tempo aumenta, cada uma das tangentes hiperbólicas muda de -1 para 1, gerando uma mudança na frequência, indo de uma frequência de ressonância para outra até chegarmos a  $\omega_N$ , que é a frequência de ressonância que leva nosso sistema ao estado vibracional fundamental.

Usando de uma analogia com o teorema da área para sistema de dois níveis<sup>8</sup> [50], definimos um parâmetro “área”  $A_k$  para cada uma das transições, do seguinte modo:

$$A_k = \frac{\mu_k E_0}{\hbar} \int_{t_{k-1}}^{t'_k} S(t) dt = \frac{\mu_k E_0}{\hbar} \alpha_k \Delta t'_k \quad \text{com } k = 1, \dots, N \quad (77)$$

<sup>8</sup>Ver apêndice

onde  $\mu_k = \langle \nu_{k-1} | \mu | \nu_k \rangle$  é o acoplamento de dipolo correspondente à k-ésima transição e  $\alpha_k$  é definido como  $\frac{\int_{t_{k-1}}^{t'_k} S(t) dt}{\Delta t'_k}$ . Podemos então expressar os intervalos  $\Delta t'_k$  como funções dos parâmetros  $A_k$  e da amplitude do pulso  $E_0$ , do seguinte modo:

$$\alpha_k \Delta t'_k = \frac{A_k \hbar}{\mu_k E_0}, \quad , k = 1, \dots, N \quad (78)$$

Com isso, podemos determinar também a duração total do pulso:

$$\Delta t_p = \sum_{k=1}^N \Delta t_k = \sum_{k=1}^N \Delta t'_k + 2(N-1)\tau \quad (79)$$

Portanto, para uma amplitude dada (e é conveniente que ela seja fixada, e não o tempo total de duração de pulso, como iremos ver na próxima seção), a expressão funcional para a frequência é construída definindo os parâmetros  $A_k$  de acordo com as expressões acima. Como a inversão de população acontece quando a área do pulso é igual a  $\pi$ , nós construímos o campo de modo que ele satisfaça aproximadamente esse análogo do teorema da área em cada uma das transições ligado-ligado  $|\nu_{k-1}\rangle \rightarrow |\nu_k\rangle$ ,  $k = 2, \dots, N$ , bastando para isso escolher  $A_k = \pi$ . Isso não vale para  $A_1$ , onde o critério é outro por se tratar de uma transição entre um estado livre que nem é autoestado (e que portanto, apesar de possuir uma energia central que é a mais provável de ser obtida em uma medição não possui uma energia única bem definida) e um estado ligado.

Para estimar o tempo de fotoassociação  $A_1$  nós analisamos a duração da colisão inelástica entre o pacote gaussiano e o potencial interatômico. A partir daí, supomos que  $\Delta t'_1$  poderia ser estimado em uma primeira aproximação pelo tempo  $\Delta t_c$  dado pela diferença entre o instante  $t = 0$  e o instante no qual (classicamente, considerando o pacote como um corpo rígido, ou seja, considerando que seu formato não muda com o tempo) o ponto relativo à largura a meia altura mais distante (figura 9) colide com o poço de potencial (para simplificar, com  $r = 0$ ). Consideramos que esse ponto se move à uma velocidade  $v = \frac{\hbar k}{m}$ , sendo  $m$  a massa reduzida do sistema.

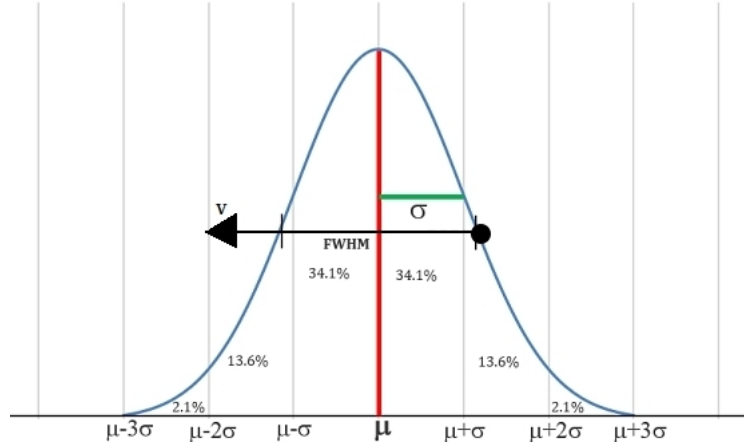


Figura 9: Pacote gaussiano que representa nossa condição inicial, expresso em unidades arbitrárias.

Estimamos então por este método um tempo de colisão igual a

$$\Delta t_c = \frac{mr_0 + a\sqrt{\ln 2}}{\hbar k_0}. \quad (80)$$

### 4.3 Aplicações

Usando a construção descrita na seção 4.3, válida para uma molécula diatômica heteronuclear geral, estudamos a molécula de LiCs no estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma$ , levando em conta apenas os níveis vibracionais. As formas funcionais da energia potencial e dos acoplamento de dipolo foram obtidas ajustando, com uso de splines, pontos experimentais [48, 49, 51, 52] e obtivemos, ao resolver a equação de Schrödinger, os já citados 51 estados vibracionais ligados.

Utilizamos três rotas diferentes para o processo de fotoassociação e estabilização vibracional. Todas as três rotas partem do mesmo estado inicial: um pacote gaussiano com energia média correspondente à uma temperatura de 50 mK, largura  $a = 400$  u.a e posição inicial  $r_0 = 900$  u.a, e também realizam a fotoassociação no mesmo estado vibracional, o  $|45\rangle$ , pelos motivos citados na seção 4.1. Portanto, as três rotas são iguais no que tange à fotoassociação. Verificamos também que o esquema funciona igualmente bem para quaisquer energias de colisão dentro da faixa fria (1 mK à 1 K) desde que o pacote inicial seja suficientemente largo. Para pacotes muito estreitos no espaço das posições, temos pacotes muito largos no espaço de momentos, o que caracteriza um pacote de energia bem pouco definida. Isso faz com que a frequência de ressonância  $\omega_1$  esteja em ressonância apenas com uma pequena porção dos autoestados que constituem nosso pacote<sup>9</sup>, o que resulta em uma piora na fotoassociação. Tal problema poderia ser resolvido se na fotoassociação fosse

<sup>9</sup>Na prática, o pacote gaussiano é uma combinação linear de todos os autoestados do sistema. Entretanto, o coeficiente que multiplica a maior parte deles é muito pequeno. Quanto mais estreito o pacote no espaço de momentos, mais a frequência de ressonância  $\omega_1 = k_B T - E_{45}$  é eficiente (pois ela está próxima da frequência de ressonância de mais estados constitutivos do pacote).

utilizado um pulso com várias frequências ou com uma frequência dependente do tempo que varesse todas as frequências de ressonância entre os autoestados livres constituintes do pacote gaussiano e o estado  $|45\rangle$ . Buscando tornar o esquema o mais simples possível, decidimos restringir nosso trabalho à pacotes mais largos, onde conseguimos resultados satisfatórios na fotoassociação com uma única frequência.

As rotas de estabilização são: (1) partindo do estado vibracional 45, descemos até o estado vibracional fundamental de estado vizinho em estado vizinho, sem saltar nenhum; (2) partindo do 45, descemos até o vibracional fundamental promovendo a transição entre cada nível e o nível que compartilha com ele o maior acoplamento de dipolo, sendo que esse nível não necessariamente é o nível imediatamente abaixo; (3) partindo do 45, chegamos ao nível fundamental em 8 passos a serem especificados abaixo.

Para construir o pulso, primeiramente escolhemos os parâmetros relacionados ao processo de fotoassociação: o tempo inicial  $t_0$  e a duração  $\Delta t'_1$ . Apesar do pacote demorar um tempo para entrar consideravelmente na região de interação, podemos, para maximizar os resultados e simplificar a análise, considerar  $t_0 = 0$ . Além disso, calculamos equação 80 um tempo de colisão efetivo de  $\Delta t_c = 5.4$  ns. Nós então, para um pulso com  $E_0 = 24$  kV/cm e  $t_u = 15$  ps, analisamos a população final no estado vibracional  $|45\rangle$  ao fim do processo de fotoassociação para diferentes valores de  $\Delta t'_1$  e obtivemos que a razão entre  $\Delta t'_1$  e  $\Delta t_c$  que otimiza a fotoassociação está próxima de um (0.9148), o que mostra que estimar o tempo de colisão é uma boa maneira de estimar o tempo necessário no qual o laser deve estar na frequência de fotoassociação. A população no estado 45 em função da razão entre os intervalos de tempo está graficamente expressa na da figura 10.

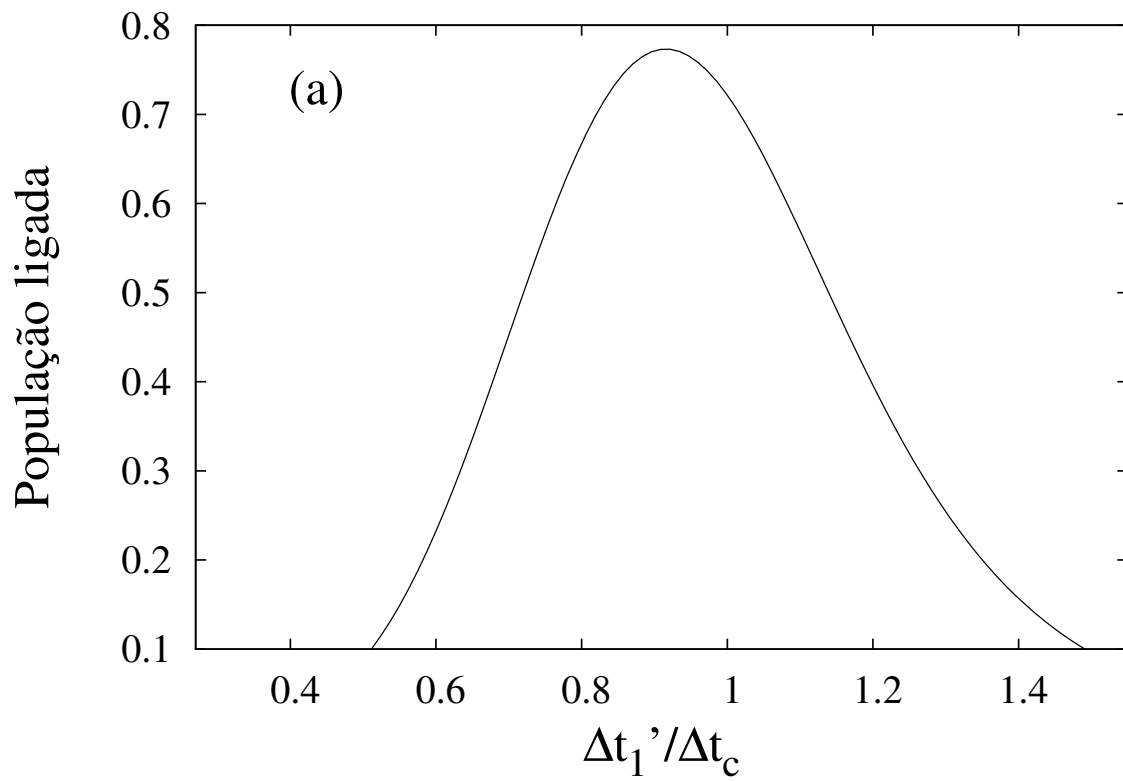


Figura 10: Produto fotoassociado em função de  $\Delta t_1'$

Na figura 11, podemos visualizar a população livre e a população no estado  $|45\rangle$  em função do tempo. No tempo ótimo,  $\Delta t_1' = 4.94$  ns, obtivemos uma população na faixa de 77% no estado vibracional  $|45\rangle$ .



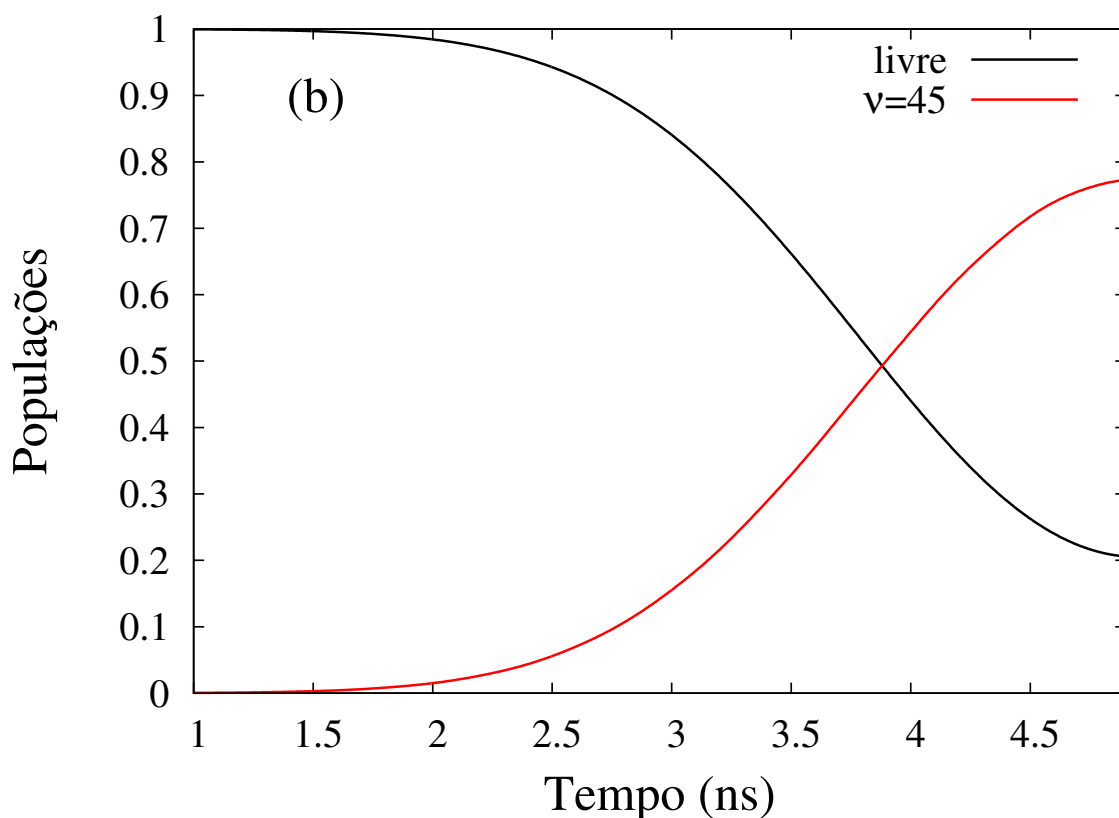


Figura 11: Dinâmica da população no decorrer da fotoassociação com parâmetros otimizados

A escolha da amplitude do pulso de laser possui razões profundas. Percebemos desde o início do projeto o fato de que amplitudes muito baixas levavam à ineficiência no processo de fotoassociação. Outro comportamento observado foi o fato de essa amplitude mínima era tanto maior quanto mais estreito fosse o pacote gaussiano inicial. Entretanto, a amplitude do laser é a mesma no processo de fotoassociação e estabilização, e na figura 12 observamos que, no caso da estabilização, quanto menor (e conseqüentemente, quanto mais lento) é o nosso processo, mais eficiência obtemos. Nessa figura em específico, podemos ver a população do estado fundamental no instante final  $t = t_N$  em função da amplitude do pulso, com  $\tau = 0.1$ . Normalizamos a população no estado vibracional  $|45\rangle$  para 1 para facilitar a análise da eficiência da estabilização vibracional. Para campos até 70 kV/cm conseguimos levar ao estado fundamental mais de 50% da população, e para campos até 30 kV/cm nós conseguimos estabilizar mais de 90%. Para campos muito fortes, a aproximação usada na dedução do teorema da área não vale mais e não necessariamente  $A_k = \pi$  será ótimo. Isso explica o porquê da estabilização ser menos eficiente para campos muito fortes.

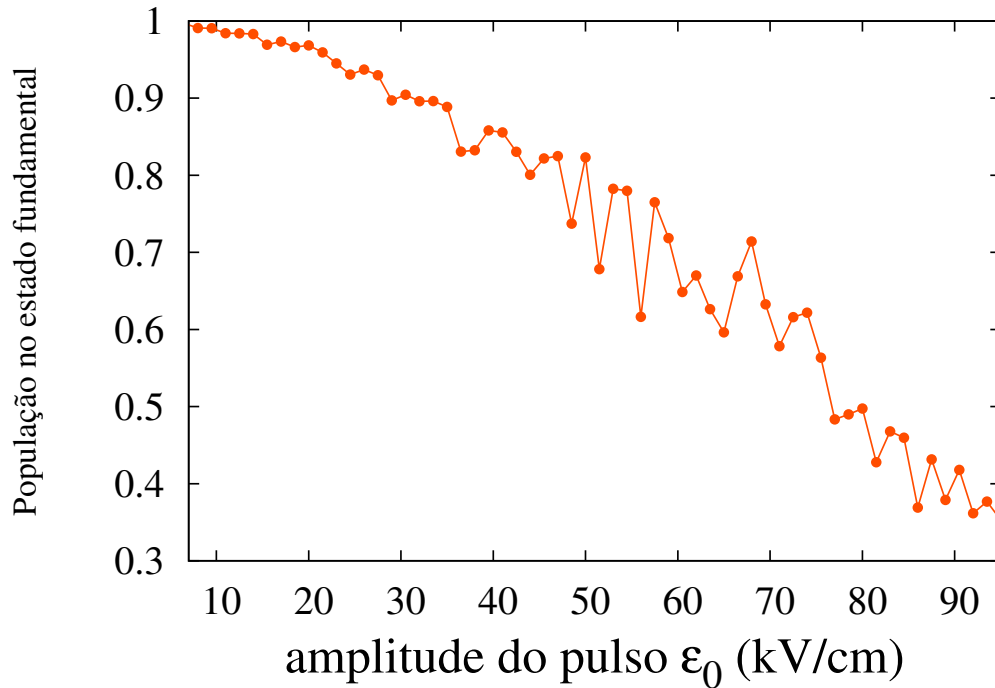


Figura 12: População no nível vibracional fundamental em função da amplitude do campo.

Percebemos que é necessário buscar o “ponto arquimédico” no que tange à escolha da amplitude do laser: ela deve ser grande o suficiente para promover a fotoassociação com eficiência, mas pequena o suficiente para que a estabilização seja eficiente. Como utilizamos um pacote relativamente largo, a amplitude relativamente baixa de  $E_0 = 24$  kV/cm foi escolhida. Como é possível ver na figura 12, a eficiência na estabilização para tal amplitude<sup>10</sup> é superior à 95%. É por essa sensibilidade que os processos possuem com a amplitude que nós decidimos, no nosso projeto, fixar a amplitude e não o tempo total de duração do nosso processo.

#### 4.3.1 Estabilização na rota (1)

A figura 13 ilustra a frequência do pulso em função do tempo para o processo de estabilização para a rota (1), na qual descemos desde o nível vibracional 45 até o nível vibracional fundamental promovendo transições entre níveis adjacentes. No decorrer do processo de estabilização, a frequência aumenta de  $20\text{cm}^{-1}$  até  $200\text{cm}^{-1}$ : a função é monotonicamente crescente porque a diferença entre as energias de estados vibracionais adjacentes é maior para níveis menos excitados. As transições que ocorrem ao redor do instante  $t = 10$  ns são entre níveis que possuem um acoplamento de dipolo relativamente fraco e por isso demoram mais (equação 78).

<sup>10</sup>Para rota (1) e (2)

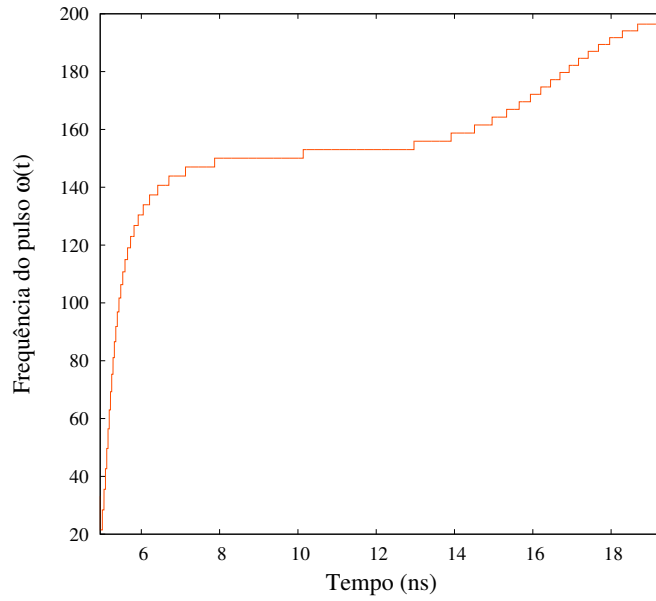


Figura 13: Frequência do pulso em função do tempo.

Já a figura 14 mostra a evolução das populações no decorrer do processo de estabilização em função do tempo: usamos  $E_0 = 24$  kV/cm e  $t_d = 0.99t_p$  (valores que também foram utilizados nas outras duas rotas). A parte do processo relativa à estabilização vibracional durou 14 ns e a duração total do pulso foi de  $\Delta t_p = 19.3$  ns. Obtivemos aproximadamente 74% de população no estado vibracional fundamental.

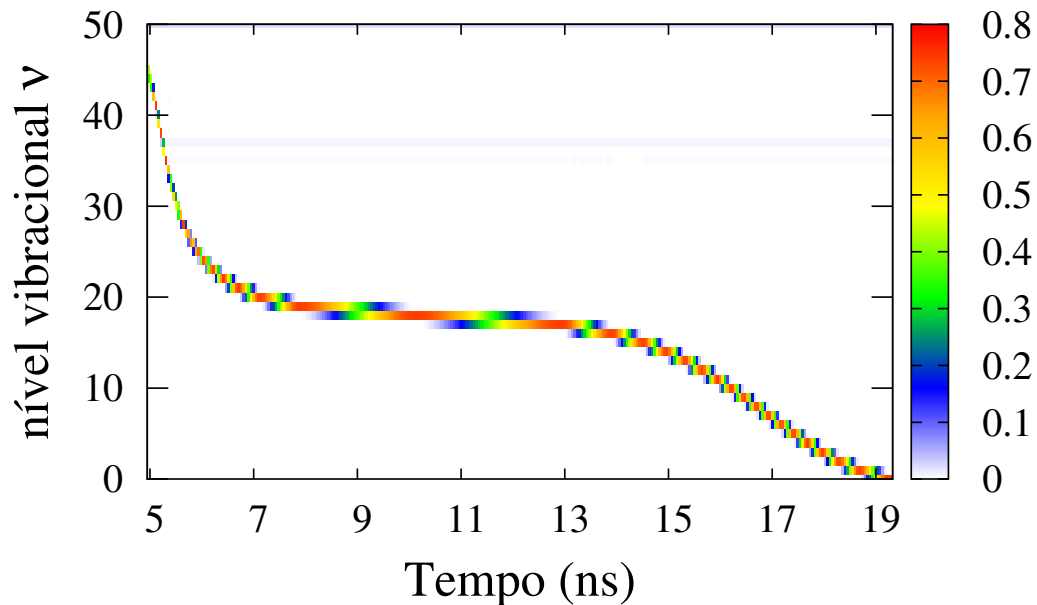


Figura 14: Dinâmica populacional no decorrer da estabilização vibracional para a rota (1).

### 4.3.2 Estabilização na rota (2)

Na rota (1), percebemos que algumas das transições, em virtude de um acoplamento de dipolo pequeno, eram bem demoradas (nos baseando no análogo do teorema da área, a duração do pulso deve ser inversamente proporcional ao acoplamento de dipolo). A figura 15 mostra o acoplamento de dipolo entre níveis adjacentes e também os acoplamentos do tipo  $\langle \nu | \mu | \nu - 2 \rangle$  e  $\langle \nu | \mu | \nu - 3 \rangle$ . Para níveis próximos de  $\nu = 20$  o acoplamento é maior entre segundos vizinhos do que entre primeiros vizinhos. Isso nos motivou a construir a rota (2), na qual saltamos sempre de um nível para o nível abaixo que com ele compartilha o maior acoplamento de dipolo.

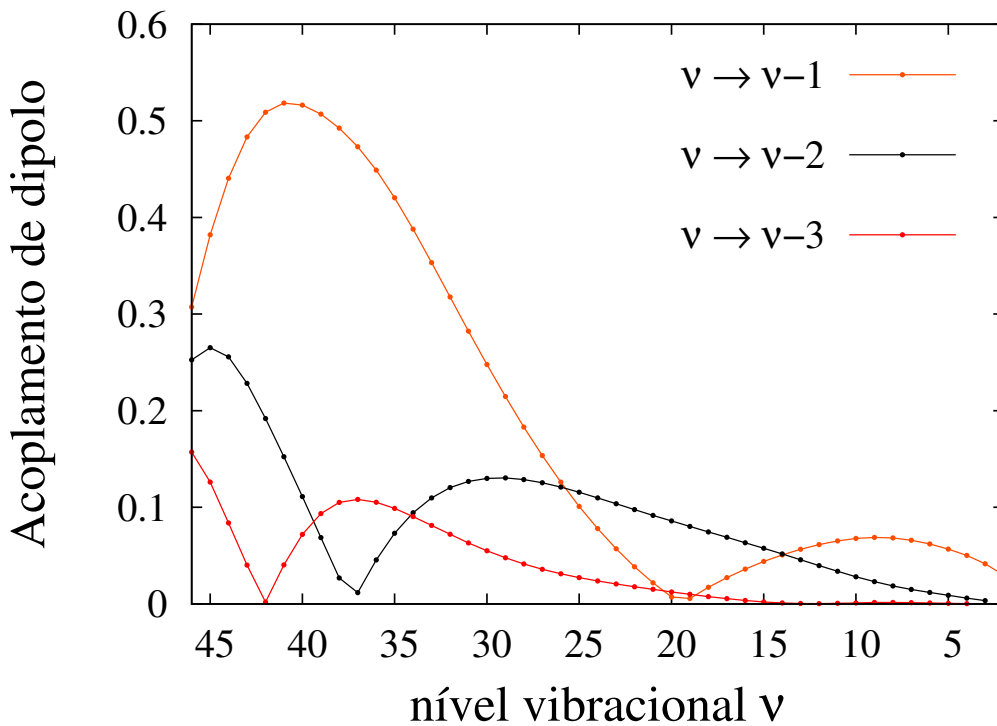


Figura 15: Acoplamento de dipolo para transições do tipo  $\nu \rightarrow \nu - 1$ ,  $\nu \rightarrow \nu - 2$  e  $\nu \rightarrow \nu - 3$ .

A figura 16 mostra a variação da frequência nessa rota com  $\tau = 0.1$  ps. Ao redor de  $t = 6$  ns a frequência salta de  $\approx 130\text{cm}^{-1}$  para  $\approx 260\text{cm}^{-1}$ , o que acontece porque a transição aqui é entre segundos vizinhos (e portanto o espaçamento energético entre eles é maior) e não entre primeiros vizinhos. Em  $t = 7.2$  ns a frequência novamente salta, agora diminuindo de  $\approx 340\text{cm}^{-1}$  para  $\approx 160\text{cm}^{-1}$ , o que expressa um retorno para as transições entre níveis adjacentes.

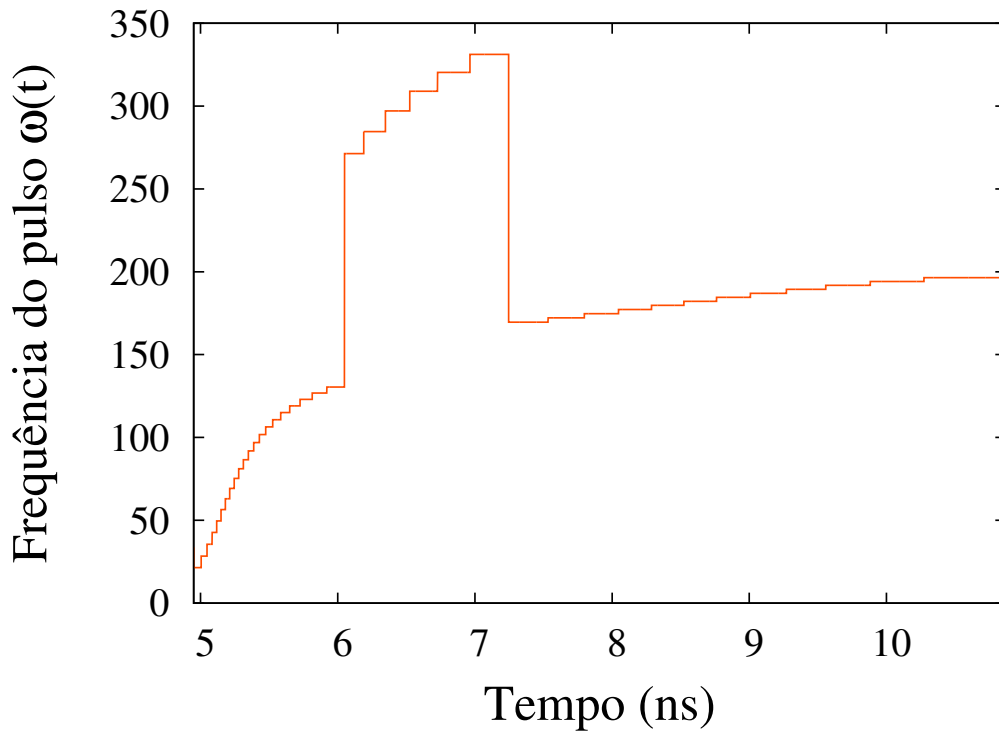


Figura 16: Frequência do pulso como função do tempo para a rota de estabilização (2)

A figura 17 mostra a dinâmica de estabilização vibracional: o tempo gasto nesse processo de estabilização foi de 6 ns e o tempo total de duração do pulso foi de  $\Delta t_p = 10.8$  ns, consideravelmente menor do que o tempo obtido na rota (1). Obtivemos aproximadamente 74% de população no estado vibracional fundamental.

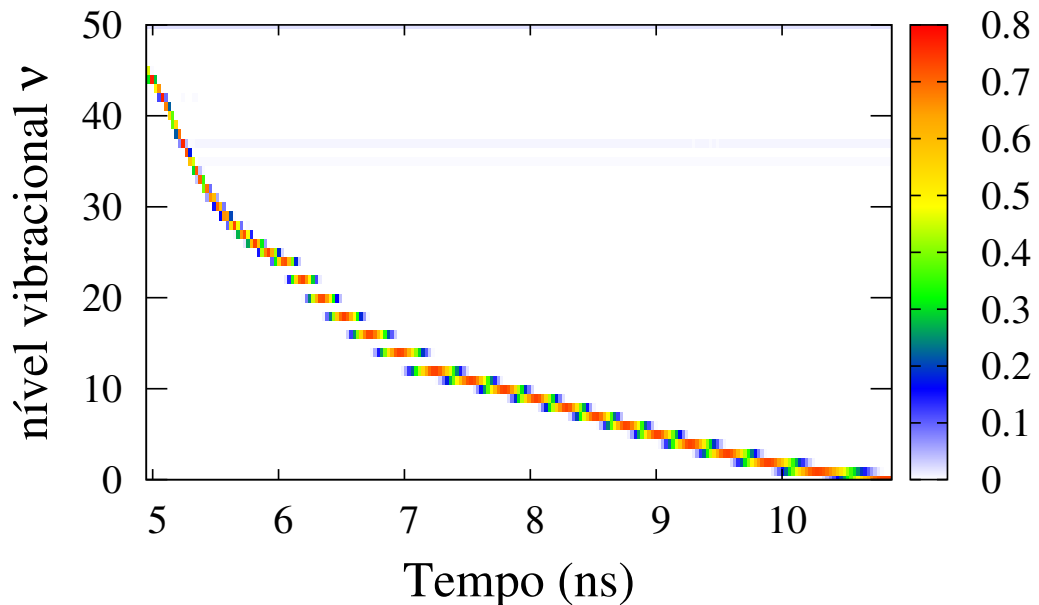


Figura 17: Dinâmica de população no decorrer da estabilização vibracional.

### 4.3.3 Estabilização na rota (3)

A terceira rota é dada pelas seguintes transições:

$$|\nu = 45\rangle \rightarrow |36\rangle \rightarrow |26\rangle \rightarrow |19\rangle \rightarrow |13\rangle \rightarrow |8\rangle \rightarrow |5\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |\nu = 0\rangle \quad (81)$$

O critério que usamos para escolher essas transições dentre todas as outras possíveis foi o de manter o acoplamento de dipolo numa ordem de grandeza pré-determinada ( $\approx 10^{-2}$  au) e conseqüentemente manter a mesma ordem de grandeza entre os  $\Delta t'_k$ . A figura 18 mostra a frequência do pulso como função do tempo. A frequência aqui é mais alta, indo de  $\approx 400\text{cm}^{-1}$  até  $\approx 1000\text{cm}^{-1}$ , pois saltamos por cima de vários níveis em cada transição. Essa é a rota que possui o menor número de transições mas é também a que tem a maior duração, pois o acoplamento de dipolo entre tais níveis é significativamente menor do que entre níveis adjacentes. A duração total do pulso nesse caso é de  $\Delta t_p = 74$  ns.

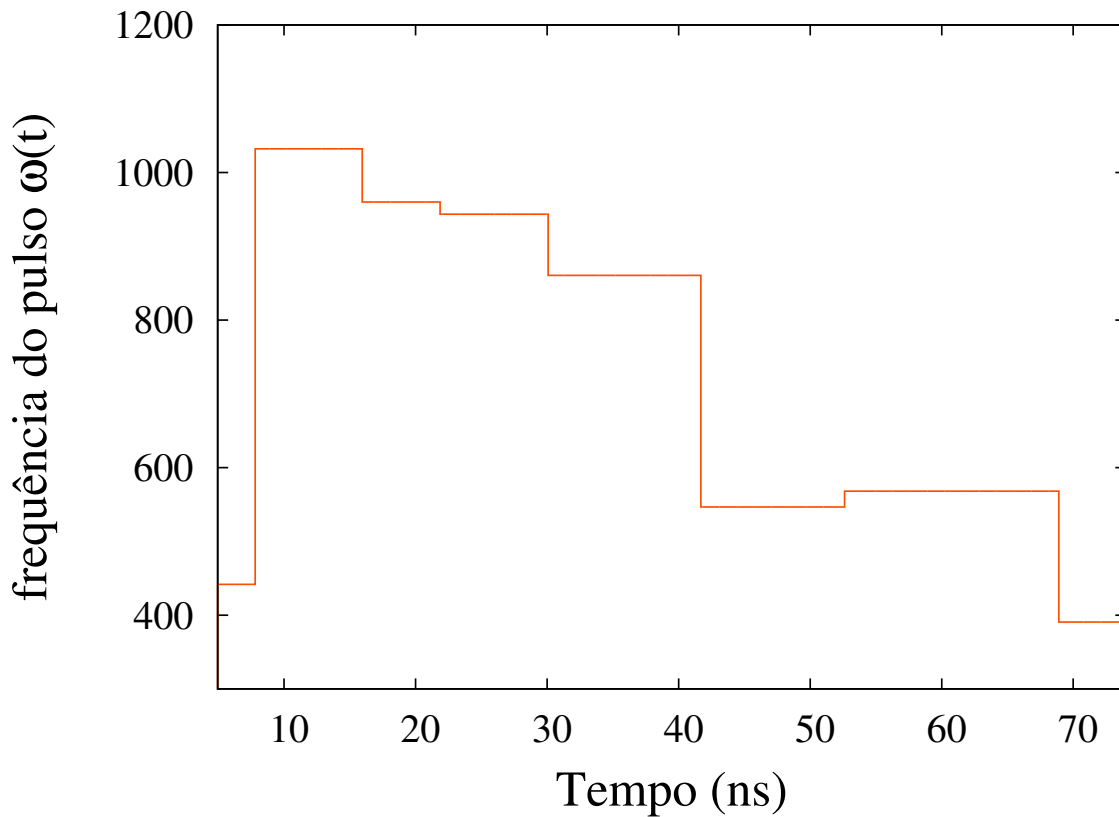


Figura 18: Frequência do pulso como função do tempo.

Na figura 19, observamos dinâmica da estabilização vibracional para essa rota. A população que nós obtivemos ao fim do processo foi de 76%, superior à das outras duas rotas. O processo todo dura 74 ns, mas isso não é um empecilho, pois o tempo de vida dos estados vibracionais do LiCs são da ordem de 1 ms, um tempo 4 ordens de grandeza maior do que o relativo à duração do processo aqui proposto.

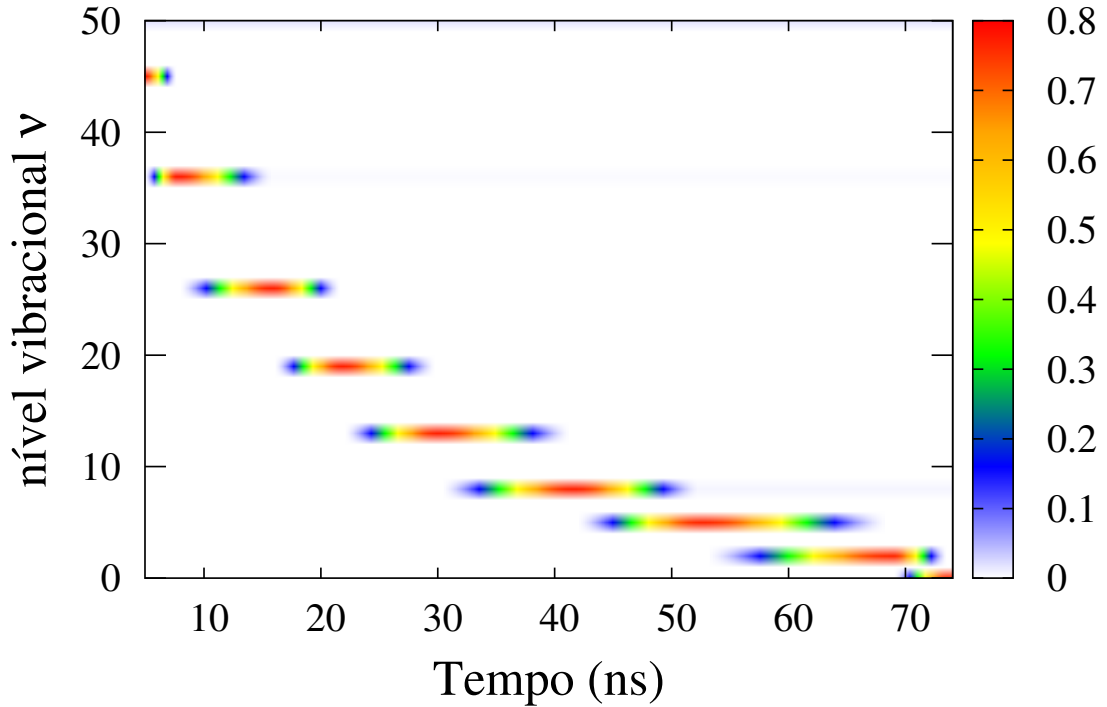


Figura 19: Dinâmica populacional no decorrer da estabilização vibracional.

#### 4.3.4 O papel do parâmetro $\tau$

Por fim, estudamos o papel do parâmetro  $\tau$ , que define a suavidade da subida de uma frequência de ressonância para outra. Rigorosamente, construímos a forma funcional da nossa frequência de modo que  $2\tau$  fosse o tempo que o laser demora para mudar de uma frequência de ressonância para a próxima da rota. A figura 20 mostra a população final no estado vibracional fundamental como função deste parâmetro para as três rotas. Na rota (3), o valor de  $\tau$  pode ser da ordem de 100 ps sem prejudicar muito a porcentagem final estabilizada, mas para as outras duas rotas esse tempo não pode ultrapassar muito alguns poucos picossegundos. Isso ocorre porque no caso das rotas (1) e (2), algumas das transições são muito rápidas. Com um  $\tau$  maior, as tangentes hiperbólicas variam mais vagarosamente. Temos que  $\tanh(3) \simeq 1$ , mas  $\tanh(2) \simeq 0.96$ . O tempo no qual nosso sistema fica com um argumento entre 2 e 3 na tangente hiperbólica é um tempo no qual nosso sistema está já (praticamente) na frequência de ressonância (quando o espaçamento entre uma frequência de ressonância e outra não é muito grande) mas que não é levado em conta na construção do modelo que construímos para a forma funcional da frequência. Na prática, isso faz com que o tempo em que nosso sistema fica na frequência de ressonância seja maior do que o calculado via teorema da área (e esse tempo é tanto maior quanto maior é  $\tau$ ), o que faz com que ocorra inversão de população seguida por uma reversão parcial de população. Isso faz com que, no caso das rotas (1) e (2), as transições nível-nível não tenham a eficiência desejada para  $\tau$  grande.

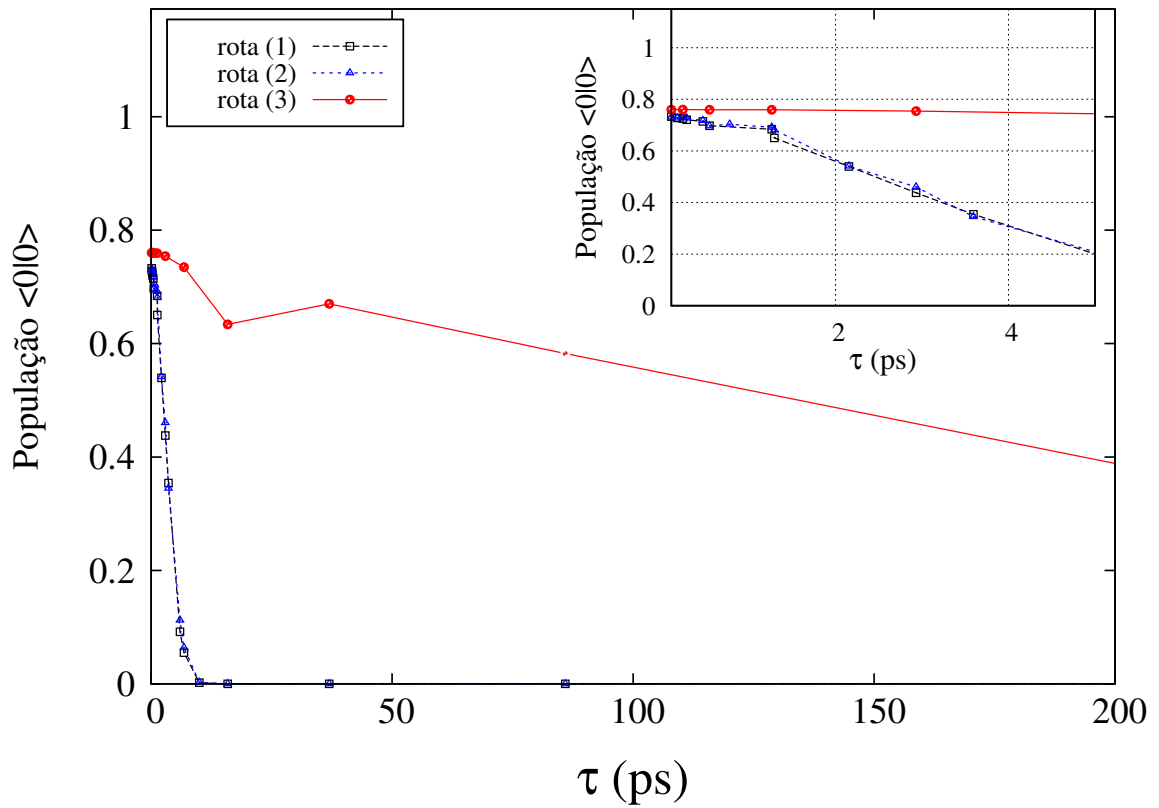


Figura 20: População no estado vibracional fundamental no tempo final como função do parâmetro  $\tau$ .

Experimentalmente, mudanças de frequência com duração na ordem de 0.1 ns são possíveis em equipamentos bons, embora seja desejável que essa mudança ocorra ainda mais lentamente. Isso poderia ser realizado construindo uma rota com ainda menos transições e, conseqüentemente, com acoplamentos de dipolo ainda menores, o que levaria a um processo ainda mais lento e resiliente à lentas mudanças de frequência.



## 5 Conclusão e perspectivas

Nesse trabalho nós estudamos o processo de fotassociação e estabilização vibracional da molécula de LiCs e propusemos um esquema para realizar tais processos em moléculas diatômicas polares gerais, esquema este que se baseia no uso de um pulso de laser com duração na faixa dos nanosegundos e de frequência dependente do tempo (*chirped pulse*). Nós aplicamos tal metodologia em três rotas diferentes e obtivemos uma população no estado vibracional fundamental próxima de 80%. Os níveis vibracionais dos dímeros alcalinos heteronucleares tem um tempo de vida muito longo [51] (1 ms ou maior) se comparado com a escala de tempo utilizada em nosso problema e portanto nosso esquema pode se tornar experimentalmente factível conforme for se tornando possível modelar a forma funcional da frequência de um laser de microondas/infravermelho distante em laboratório. A forma funcional dos pulsos utilizados aqui nesse trabalho também pode servir como “chute” para a geração de pulsos otimizados por meio de protocolos de otimização, tendo em vista que tais protocolos trabalham melhor com chutes que já realizam de modo satisfatório o objetivo buscado.

Uma continuação possível do trabalho será generalizar o esquema considerando os graus de liberdade rotacionais. Poderíamos também trabalhar com protocolos de otimização para a molécula de LiCs com rotações, com fins de melhorar os resultados já disponíveis na literatura [10]. De todo modo, o esquema expresso aqui nesse texto é geral, valendo para toda molécula diatômica heteronuclear polar, e pode ser utilizado para construir pulsos relativamente simples e que promovem a fotoassociação e estabilização vibracional de modo satisfatório.

## Referências

1. Fukuyama, M. P. D. V. T. D. H. Physics Now - Reviews by leading physicists in the International Union of Pure and Applied Physics - Low Temperature Physics. *IUPAP* **39**, 31–40 (2004).
2. Ulmanis, J., Deiglmayr, J., Repp, M., Wester, R. & Weidemuller, M. Ultracold Molecules Formed by Photoassociation: Heteronuclear Dimers, Inelastic Collisions, and Interactions with Ultrashort Laser Pulses. *Chemical Reviews* **112**, 4890–4927 (2012).
3. Bloembergen, N. & Zewail, A. H. Energy Redistribution In Isolated Molecules and the Question of Mode-Selective Laser Chemistry Revisited. *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 5459–5465 (1984).
4. Monroe, C., Swann, W., Robinson, H. & Wieman, C. Very cold trapped atoms in a vapor cell. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1571–1574 (13 1990).
5. Delfyett, P. J. *et al.* Chirped pulse laser sources and applications. *Progress in Quantum Electronics* **36**, 475–540. ISSN: 0079-6727 (2012).
6. Et al., K. T. G. Pulsed, controlled, frequency-chirped laser light at GHz detunings for atomic physics experiments. *Appl. Phys. B*, 58 (2017).
7. Balakrishnan, N. Perspective: Ultracold molecules and the dawn of cold controlled chemistry. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 150901 (2016).
8. Weiner, J., Bagnato, V. S., Zilio, S. & Julienne, P. S. Experiments and theory in cold and ultracold collisions. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1–85 (1 1999).
9. Kotochigova, S. Prospects for Making Polar Molecules with Microwave Fields. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 073003 (7 2007).
10. De Lima, E. F. Optimal Control of Cold Ground-State Collisions by Shaped Laser Pulses. *Journal of Low Temperature Physics* **180**, 161–167. ISSN: 1573-7357 (2015).
11. Brif, C., Chakrabarti, R. & Rabitz, H. Control of quantum phenomena: past, present and future. *New Journal of Physics* **12**, 075008 (2010).
12. De Lima, E. F. Coherent control of the formation of cold heteronuclear molecules by photoassociation. *Phys. Rev. A* **95**, 013411 (1 2017).
13. Baer, M. Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems. *Physics Reports* **358**, 75–142 (fev. de 2002).
14. Deiglmayr, J. *et al.* Formation of ultracold dipolar molecules in the lowest vibrational levels by photoassociation. *Faraday Discuss.* **142**, 335–349 (0 2009).
15. Hafez, H. A. *et al.* Intense terahertz radiation and their applications. *Journal of Optics* **18**, 093004 (2016).

16. Hoffmann, M. C. & et al., J. A. Intense ultrashort terahertz pulses: generation and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 083001 (2011).
17. Korolkov, M., Manz, J., Paramonov, G. & Schmidt, B. Vibrationally state-selective photoassociation by infrared sub-picosecond laser pulses: model simulations for O + H to OH. *Chemical Physics Letters* **260**, 604–610 (1996).
18. Niu, Y.-Y., Wang, S.-M. & Cong, S.-L. Vibrational state-selectivity of product {HI} in photoassociation reaction I + H -> {HI}. *Chemical Physics Letters* **428**, 7–12 (2006).
19. De Lima, E. F. & Hornos, J. E. Multiphoton association by two infrared laser pulses. *Chemical Physics Letters* **433**, 48–53. ISSN: 0009-2614 (2006).
20. De Lima, E. F., Ho, T.-S. & Rabitz, H. Optimal laser control of molecular photo-association along with vibrational stabilization. *Chemical Physics Letters* **501**, 267–272. ISSN: 0009-2614 (2011).
21. Kosloff, R., Rice, S., Gaspard, P., Tersigni, S. & Tannor, D. *Chem. Phys.* **139**, 201 (1989).
22. Peirce, A., Dahleh, M. A. & Rabitz, H. *Phys. Rev. A* **37**, 4950 (1988).
23. Zhu, W., Botina, J. & Rabitz, H. *J. Chem. Phys.* **108**, 1953 (1998).
24. Maday, Y. & Turinici, G. New formulations of monotonically convergent quantum control algorithms. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8191–8196 (2003).
25. Bartana, A., Kosloff, R. & Tannor, D. J. Laser cooling of internal degrees of freedom. II. *The Journal of Chemical Physics* **106**, 1435–1448 (1997).
26. Bartana, A., Kosloff, R. & Tannor, D. J. Laser cooling of molecular internal degrees of freedom by a series of shaped pulses. *The Journal of Chemical Physics* **99**, 196–210 (1993).
27. Ohtsuki, Y., Zhu, W. & Rabitz, H. Monotonically convergent algorithm for quantum optimal control with dissipation. *The Journal of Chemical Physics* **110**, 9825–9832 (1999).
28. Ohtsuki, Y., Turinici, G. & Rabitz, H. Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 5509–5517 (2004).
29. Lima, E. & Hornos, J. The Morse Oscillator under time -dependent external fields. *The Journal of Chemical Physics*. doi:10.1016/j.cplett.2006.11.066 (2006).
30. Chelkowski, S. & Bandrauk, A. D. Control of molecular vibrational excitation and dissociation by chirped intense infrared laser pulses. Rotational effects. *The Journal of Chemical Physics* **99**, 4279–4287 (1993).

31. Chelkowski, S., Bandrauk, A. D. & Corkum, P. B. Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2355–2358 (19 1990).
32. Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1994).
33. Goppert-Mayer, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik* **18**, 466–479.
34. Reiss, H. R. Altered Maxwell equations in the length gauge. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **46**, 175601 (2013).
35. Sherrill, C. D. The born-oppenheimer approximation. *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology* (2005).
36. Resina, X. P. *Study of the reaction mechanism in Mandelate Racemase enzyme: reaction path and dynamical sampling approaches* tese de doutorado (Universitat Autònoma de Barcelona, 2004).
37. Nakamura, H. em *Current Developments in Atomic, Molecular, and Chemical Physics with Applications* (ed. Mohan, M.) (Springer US, Boston, MA, 2002). ISBN: 978-1-4615-0115-2. doi:10.1007/978-1-4615-0115-2\_10. <[https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0115-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0115-2_10)>.
38. Handy, N. C., Yamaguchi, Y. & Schaefer, H. F. The diagonal correction to the Born-Oppenheimer approximation: Its effect on the singlet - triplet splitting of CH<sub>2</sub> and other molecular effects. *The Journal of Chemical Physics* **84**, 4481–4484 (1986).
39. Morse, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* **34**, 57–64 (1 1929).
40. Le Roy, R. J. *et al.* Accurate analytic potentials for Li<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^+$ ) and Li<sub>2</sub>( $A^1\Sigma_u^+$ ) from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of Li(2p). *The Journal of Chemical Physics* **131**, 204309 (2009).
41. Bachau, H, Cormier, E, Decleva, P, Hansen, J. E. & Martin, F. Applications of B-splines in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics* **64**, 1815 (2001).
42. C.C, M. & G.G, B.-K. The Fourier Grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *Journal of Chemical Physics*, 3571–3576 (1989).
43. De Boor, C. *A Practical Guide to Spline* doi:10.2307/2006241 (jan. de 1978).
44. Feit, M., Fleck, J. & Steiger, A. Solution of the Schroedinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics* **47**, 412 –433. ISSN: 0021-9991 (1982).
45. L, D. P. The time evolution of hydrogen wavefunction in intense laser fields. *Computer Physics Communications*, 95–99 (1991).

46. Rossmann, W. *Lie Groups: An Introduction Through Linear Groups* (Oxford Science Publications, 2002).
47. Levin, L. *et al.* Coherent Control of Bond Making. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 233003 (23 2015).
48. Staantum, P., Pashov, A., Knöckel, H. & Tiemann, E.  $X^1\Sigma^+$ . *Phys. Rev. A* **75**, 042513 (4 2007).
49. Aymar, M. & Dulieu, O. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest  $\Sigma+1,3$  states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets. *The Journal of Chemical Physics* **122**, – (2005).
50. Allen, L. & Eberly, J. H. *Optical resonance and two-level atoms* 53 (1975).
51. Fedorov, D. A., Derevianko, A. & Varganov, S. A. Accurate potential energy, dipole moment curves, and lifetimes of vibrational states of heteronuclear alkali dimers. *The Journal of Chemical Physics* **140**. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4875038> (2014).
52. Mabrouk, N., Berriche, H., Ouada, H. B. & Gadea, F. X. Theoretical Study of the LiCs Molecule: Adiabatic and Diabatic Potential Energy and Dipole Moment. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 6657–6668 (2010).
53. Werschnik, J & Gross, E. K. U. Quantum optimal control theory. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **40**, R175 (2007).
54. Landis, F. W. C. R. *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals* (John Wiley Sons, Inc., 2012).

## Apêndice I: Teorema da área

### O Teorema da Área (Pulse-Área Theorem) para sistemas de dois níveis (envelope quadrado)

Essa derivação provém originalmente de um apêndice de um artigo de Werschinik e Gross [53].

#### Sistemas de dois níveis e a RWA

Seja um sistema quântico gerado por uma base ortonormal de dois vetores  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . Um estado qualquer do sistema a qualquer tempo  $t$  poderá ser expresso como combinação linear desses vetores da base

$$|\psi(t)\rangle = c_a(t) |a\rangle + c_b(t) |b\rangle = \begin{pmatrix} c_a(t) \\ c_b(t) \end{pmatrix} \quad (82)$$

A evolução temporal de  $|\psi(t)\rangle$  é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo (em unidades atômicas,  $\hbar = 1$ )

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (83)$$

Nosso sistema de dois níveis interage com um campo externo, dando-nos então o seguinte operador Hamiltoniano

$$H(t) = \begin{pmatrix} \omega_a & 0 \\ 0 & \omega_b \end{pmatrix} - E(t) \begin{pmatrix} \mu_{aa} & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & \mu_{bb} \end{pmatrix} \quad (84)$$

no qual tomamos, para fins de simplificação  $\mu_{aa} = \mu_{bb} = 0$  e  $\mu_{ba} = \mu_{ab} = \mu$ . Aplicando isso à equação de Schrödinger dependente do tempo chegamos no seguinte sistema de equações diferenciais.

$$\dot{c}_a = -i\omega_a c_a(t) + iE(t)\mu c_b(t) \quad (85)$$

$$\dot{c}_b = -i\omega_b c_b(t) + iE(t)\mu c_a(t) \quad (86)$$

Aplicando a transformação  $g_k(t) = \exp(-i\omega_k t)c_k(t)$ , nós obtemos

$$\dot{g}_a = iE(t)\mu \exp(-i\omega_{ba}t)g_b(t) \quad (87)$$

$$\dot{g}_b = iE(t)\mu \exp(i\omega_{ba}t)g_a(t) \quad (88)$$

Com  $\omega_{ba} = \omega_b - \omega_a$ .

Para um laser de formato arbitrário a solução dessa equação diferencial é apenas

possível numericamente. Entretanto, pra campos senoidais é possível fazer a chamada Rotating Wave Aproximation (RWA). Tomemos então  $E(t)$  senoidal

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) = \frac{E_0}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (89)$$

podemos então reescrever as equações diferenciais

$$\dot{g}_a(t) = iE_0\mu e^{-i\omega_{ba}t} \frac{1}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) g_b(t) = \frac{E_0\mu}{2} (e^{-i(\omega_{ba}-\omega)t} - e^{-i(\omega_{ba}+\omega)t}) g_b(t) \quad (90)$$

$$\dot{g}_b(t) = -\frac{E_0\mu}{2} (e^{-i(\omega_{ba}-\omega)t} - e^{-i(\omega_{ba}+\omega)t}) g_a(t) \quad (91)$$

Se  $\omega_{ba} \sim \omega$ , o termo  $e^{-i(\omega_{ba}+\omega)t}$  oscila muito mais rápido do que o outro termo e acaba sendo irrelevante na média. Essa aproximação é chamada de Rotating Wave Aproximation.

### Soluções: Caso quase-ressonante

Na aproximação RWA as equações diferenciais são solúveis analiticamente. A solução é

$$g_a(t) = \left[ g_a(0) \left( \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\frac{\Delta_-}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right) - \frac{\Omega_R}{\Omega} g_b(0) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right] \exp\left(\frac{i\Delta_- t}{2}\right) \quad (92)$$

$$g_b(t) = \left[ g_b(0) \left( \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + i\frac{\Delta_-}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right) - \frac{\Omega_R}{\Omega} g_a(0) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right] \exp\left(-\frac{i\Delta_- t}{2}\right) \quad (93)$$

$$\Omega_R = E_0\mu \text{ frequência de Rabi}$$

$$\Delta_- = \omega_{ba} - \omega$$

$$\Omega^2 = \Omega_R^2 + \Delta_-^2$$

Tomemos então as seguintes condições iniciais

$$g_a(0) = 1 \quad g_b(0) = 0 \quad (94)$$

Ou seja,  $|\psi(0)\rangle = |a\rangle$ . Nesse caso, teremos para  $t > 0$

$$|g_a(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) + \frac{\Delta_-^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad (95)$$

$$|g_b(t)|^2 = \left(\frac{\Omega_R}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad (96)$$

Isso na ressonância ( $\Delta_- = 0$ ) fica

$$|g_a(t)|^2 = \cos^2 \left( \frac{E_0 \mu t}{2} \right) \quad (97)$$

$$|g_b(t)|^2 = \sin^2 \left( \frac{E_0 \mu t}{2} \right) \quad (98)$$

Ou seja, as populações oscilarão com uma frequência igual à metade da frequência de Rabi.

### Amplitudes ótimas

Se nós desejarmos maximizar a ocupação do estado  $|b\rangle$  num tempo final  $t_f$  fixado, é possível encontrar uma amplitude ótima  $E_0$  olhando para a estrutura da equação (x): se  $|g_b(t)|$  alcança seu máximo em  $t_f$  então precisa ser nulo em  $2t_f$ , ou seja,  $|g_b(2t_f)|^2 = 0$ . Então nós precisamos ter

$$\sin(\Omega t_f) = 0 \quad (99)$$

O que implica

$$\begin{aligned} \Omega t_f &= \pi(2k + 1), \quad k \in \mathbb{N} \\ \Omega_R^2 &= \frac{(2k + 1)^2 \pi^2}{t_f^2} - \Delta_-^2 \end{aligned} \quad (100)$$

Onde  $k$  diz quantas vezes a população alcançou seu máximo no interior do intervalo de tempo  $[0, t_f]$ . Como  $\Omega_R^2 = E_0^2 \mu^2$ , temos que a amplitude ótima é

$$E_0 = \frac{1}{\mu} \left( \frac{(2k + 1)^2 \pi^2}{t_f^2} - \Delta_-^2 \right)^{1/2} \quad (101)$$

Onde  $k$  deve ser escolhido de modo a fazer com que  $E_0$  seja real. Para essa amplitude ótima, conseguimos obter

$$\max |g_b(t)|^2 = \left( \frac{\Omega_R}{\Omega} \right) = 1 - \frac{\Delta_-^2 t_f^2}{(2k + 1)^2 \pi^2} \quad (102)$$

Se estivermos na ressonância a inversão de população será completa e a amplitude ótima será dada por

$$E_0 = \frac{\pi}{t_f \mu} \quad (103)$$

Essa derivação só vale para envelopes quadrados.



## O teorema da área na representação de Heisenberg (envelope qualquer)

### A teoria semiclássica de radiação em átomos de dois níveis

Essa dedução do teorema da área para o caso mais geral de um laser com envelope dependente do tempo foi retirada do livro “Optical Resonance and Two-Level Atoms” [50]. Embora a demonstração acima seja bem mais simples e mais ilustrativa, seu escopo é restrito à envelopes sem dependência temporal, o que não abrange todos os casos que foram por nós estudados.

Seja um sistema quântico gerado por uma base ortonormal de dois vetores  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , sob ação de um Hamiltoniano de interação átomo-laser no calibre de comprimento. A princípio, o campo elétrico é dado por um operador, ou seja, ele é quantizado. Podemos representar a matriz de dipolo nessa base como

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\mu}_r + i\boldsymbol{\mu}_i \\ \boldsymbol{\mu}_r - i\boldsymbol{\mu}_i & 0 \end{pmatrix} \quad (104)$$

Essa matriz pode ser representada por uma combinação linear das matrizes de Pauli

$$\hat{\mu} = \boldsymbol{\mu}_r \hat{\sigma}_1 - \boldsymbol{\mu}_i \hat{\sigma}_2 \quad (105)$$

assim como a parte independente do tempo do Hamiltoniano (sendo as auto-energias representadas por  $\omega_a$  e  $\omega_b$ )

$$\hat{H}_A = \frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b)\hat{I} + \frac{1}{2}(\omega_b - \omega_a)\hat{\sigma}_3 \quad (106)$$

O nosso Hamiltoniano total então fica

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b)\hat{I} + \frac{1}{2}(\omega_b - \omega_a)\hat{\sigma}_3 - (\boldsymbol{\mu}_r \cdot \hat{\mathbf{E}})\hat{\sigma}_1 + (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{E}})\hat{\sigma}_2 \quad (107)$$

Na representação de Heisenberg (quando o operador da esquerda não depende explicitamente do tempo) devemos resolver a seguinte equação diferencial

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O} = [\hat{O}, \hat{H}] \quad (108)$$

E então as matrizes de Pauli obedecerão as seguintes equações

$$\frac{d}{dt} \hat{\sigma}_1(t) = -\omega \hat{\sigma}_2(t) + \frac{2}{\hbar} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{E}}(t)) \hat{\sigma}_3(t) \quad (109)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{\sigma}_2(t) = \omega \hat{\sigma}_1(t) + \frac{2}{\hbar} (\boldsymbol{\mu}_r \cdot \hat{\mathbf{E}}(t)) \hat{\sigma}_3(t) \quad (110)$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\sigma}_3(t) = -\frac{2}{\hbar}(\boldsymbol{\mu}_r \cdot \hat{\mathbf{E}}(t))\hat{\sigma}_3(t) - \frac{2}{\hbar}(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{E}}(t))\hat{\sigma}_1 \quad (111)$$

onde nós definimos

$$\omega = \frac{\omega_b - \omega_a}{\hbar} \quad (112)$$

Essas equações são muito complicadas, ainda que existam relações entre as matrizes de Pauli que gerem vínculos que simplificam o problema. Não há nenhuma solução muito geral conhecida. Entretanto, se considerarmos que as correlações quânticas são desprezíveis, podemos simplesmente trocar os produtos operatoriais por seus valores esperados, e como as correlações são pequenas, podemos fatorar o valor esperado do produto dos operadores no produto do valor esperado dos operadores, ou seja:

$$\langle \hat{\mathbf{E}}(t)\hat{\sigma}_3(t) \rangle - \langle \hat{\mathbf{E}}(t) \rangle \langle \hat{\sigma}_3(t) \rangle \quad (113)$$

De qualquer modo, o valor  $\langle \hat{\mathbf{E}}(t) \rangle = \mathbf{E}(t) = E_0 S(t)e^{i\omega_0 t}$  é puramente clássico. Nesse sentido, essa é uma teoria efetiva, semiclássica. Chamando também

$$\langle \hat{\sigma}(t) \rangle = s(t) \quad (114)$$

podemos reescrever as equações com base no seus valores esperados como

$$\frac{d}{dt}s_1(t) = -\omega s_2(t) + \frac{2}{\hbar}[\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}(t)]s_3(t) \quad (115)$$

$$\frac{d}{dt}s_2(t) = -\omega s_1(t) + \frac{2}{\hbar}[\boldsymbol{\mu}_r \cdot \mathbf{E}(t)]s_3(t) \quad (116)$$

$$\frac{d}{dt}s_3(t) = -\frac{2}{\hbar}[\boldsymbol{\mu}_r \cdot \mathbf{E}(t)]s_3(t) - \frac{2}{\hbar}[\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}(t)]s_1(t) \quad (117)$$

Essas equações representam, de modo geral, a interação do sistema de dois níveis com o campo eletromagnético na teoria semiclássica. Para as matrizes de Pauli, vale

$$\hat{\sigma}_1^2 + \hat{\sigma}_2^2 + \hat{\sigma}_3^2 = 3\hat{\mathbb{I}} \quad (118)$$

É possível mostrar que há uma relação equivalente para os valores esperados  $s_i(t)$

$$s_1^2(t) + s_2^2(t) + s_3^2(t) = 1 \quad (119)$$

O significado físico desses  $s_i(t)$  não é óbvio. O  $s_3(t)$  (na verdade a matriz de Pauli associada) aparece na parte independente do tempo do Hamiltoniano. Se notarmos que o termo  $\frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b)$  representa a energia média do átomo, percebemos que  $s_3(t)$  de certo

modo descreve o 'desvio' com relação à essa energia média. Temos que

$$-1 \leq s_3(t) \leq 1 \quad (120)$$

e quando os valores extremos para  $s_3(t)$  forem atingidos a energia total fica igual aos valores extremos  $\omega_a$  ou  $\omega_b$ . Então é possível dizer que  $s_3(t)$  de certo modo especifica o andamento da inversão de população, e por isso é comumente chamado de “inversão”. Já  $s_1(t)$  e  $s_2(t)$  estão diretamente relacionados ao operador (agora vetor) momento de dipolo elétrico.

Considere que o momento de dipolo seja dado por uma matriz real ( $\mu_i = 0$ ). Definamos então

$$\frac{2}{\hbar} \boldsymbol{\mu}_r \cdot \mathbf{E} = \frac{2\mu}{\hbar} \mathbf{u}_d \cdot \mathbf{E} \equiv \kappa E \quad (121)$$

sendo  $\mathbf{u}_d$  é o vetor unitário na direção do momento de dipolo e  $E$  é a componente do campo elétrico nessa direção. Definimos  $\kappa$  como

$$\frac{\hbar\kappa}{2} = \mu \quad (122)$$

sendo  $\mu$  a magnitude do momento de dipolo. Nesse contexto, as equações da interação sistema-campo tomam uma forma um pouco mais simples

$$\frac{d}{dt} s_1(t) = -\omega s_2(t) \quad (123)$$

$$\frac{d}{dt} s_2(t) = \omega s_1(t) + \kappa E(t) s_3(t) \quad (124)$$

$$\frac{d}{dt} s_3(t) = -\kappa E(t) s_2(t) \quad (125)$$

Essas equações são análogas às equações que governam a precessão de spin na ressonância magnética e  $\mathbf{s}(t)$  pode ser chamado de “pseudospin” do dipolo elétrico. Esse vetor é unitário e, no decorrer da evolução temporal, traça uma órbita numa esfera de raio também, consequentemente, unitário.

## A RWA no contexto de campos gerais

Podemos reescrever as equações da interação sistema-campo da seguinte maneira:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{s}(t) = \boldsymbol{\Omega}^F(t) \times \mathbf{s}(t) \quad (126)$$

chamemos  $\Omega^F(t)$  de uma força, por falta de uma terminologia melhor. Essa força provoca uma rotação (no sentido horário) ao redor do eixo para o qual ela aponta

$$\begin{aligned}\Omega_1^F(t) &= -\kappa E(t) \\ \Omega_2^F(t) &= 0 \\ \Omega_3^F(t) &= \omega\end{aligned}\tag{127}$$

É difícil analisar essa força nesse caso, pois o eixo de rotação se move razoavelmente rápido. Entretanto, se o sistema de dois níveis for, por exemplo, um átomo sob ação de um laser de frequência próxima da ressonância entre dois níveis, é possível demonstrar que, embora  $\Omega_1^F(t)$  varie rápido, a sua magnitude é, para campos padrões, muito menor do que a magnitude de  $\Omega_3^F(t)$ , e portanto o eixo de rotação varia rapidamente, mas nunca se distancia muito da direção do eixo 3. Para simplificar nosso problema é útil então trabalhar em um sistema de coordenadas girante (que gire com uma frequência  $\omega_0$ ), a fim de que, nesse sistema, possamos analisar a variação do pseudospin mais facilmente. Podemos reescrever essa “força” como a soma de três forças (ainda no referencial em repouso)

$$\Omega^F = \Omega^+(t) + \Omega^-(t) + \Omega^0\tag{128}$$

Com

$$\Omega_0 = (0, 0, \omega)$$

$$\begin{aligned}\Omega^+ &= \left(-\frac{\kappa}{2}E_0S(t)\cos(\omega_0t), -\frac{\kappa}{2}E_0S(t)\sin(\omega_0t), 0\right) \\ \Omega^- &= \left(-\frac{\kappa}{2}E_0S(t)\cos(\omega_0t), \frac{\kappa}{2}E_0S(t)\sin(\omega_0t), 0\right)\end{aligned}\tag{129}$$

Percebemos que, num eixo girando com frequência  $\omega_0$  no sentido horário, temos  $\Omega^+$  constante (pois ele gira junto com o eixo) e  $\Omega^-$  girando com frequência  $2\omega_0$ . Uma força constante agindo gera efeitos cumulativos, podendo fazer diferença num período de tempo grande. Uma força pequena e que oscila periodicamente, entretanto, vai ser irrelevante se analisarmos a dinâmica para tempos longos, pois ela anulará rapidamente os pequenos efeitos previamente causados. A aproximação RWA, nesse caso (assim como no caso anterior, mais simples) se dá ignorando  $\Omega^-$ , e daí, escrevendo as equações em termos de  $\Omega_0$  e  $\Omega^+$  no referencial girante. Nesse referencial as equações ficam

$$\frac{d}{dt}s_1 = -\omega s_2 - \frac{\kappa}{2}E_0S(t)s_3\sin(\omega_0t)\tag{130}$$

$$\frac{d}{dt}s_2 = \omega s_1 + \frac{\kappa}{2}E_0S(t)s_3\cos(\omega_0t)\tag{131}$$

$$\frac{d}{dt}s_3 = -\frac{\kappa}{2}E_0S(t)[s_2\cos(\omega_0t) - s_1\sin(\omega_0t)] \quad (132)$$

Vamos, para resolver essas equações, fazer a seguinte mudança de coordenadas

$$(s_1, s_2, s_3) = \mathbf{s}(t) \rightarrow \mathbf{x}(t) = (x, y, z)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega_0t) & \sin(\omega_0t) & 0 \\ -\sin(\omega_0t) & \cos(\omega_0t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \quad (133)$$

e para essas novas coordenadas, obtemos as seguintes equações diferenciais

$$\frac{d}{dt}x = -(\omega_0 - \omega)y \quad (134)$$

$$\frac{d}{dt}y = (\omega_0 - \omega)x + \frac{\kappa}{2}E_0S(t)z \quad (135)$$

$$\frac{d}{dt}z = -\frac{\kappa}{2}E_0S(t)y \quad (136)$$

Equações que podem ser reduzidas à equação vetorial

$$\frac{d}{dt}\mathbf{x} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{x} \quad (137)$$

sendo que no referencial girando o vetor “força” fica

$$\boldsymbol{\Omega} = \left(-\frac{\kappa}{2}E_0S(t), 0, \omega_0 - \omega\right) \quad (138)$$

O envelope do campo elétrico,  $S(t)$ , varia lentamente no tempo, e portanto é agora possível dizer que o vetor  $\mathbf{x}(t)$  precessa em torno de  $\boldsymbol{\Omega}$ . Resolvendo para  $\mathbf{x}(t)$ , podemos encontrar  $\mathbf{s}(t)$ . Como os dois vetores são relacionados por uma rotação,  $\mathbf{x}(t)$  é também normalizado.

### $\pi$ pulses - o Teorema da Área propriamente dito

Se o laser está exatamente na ressonância da frequência de transição entre os dois níveis, chegamos à chamada solução de Rabi das equações diferenciais para  $\mathbf{x}(t)$ . Nesse caso, apenas duas das três equações precisam ser resolvidas, e a solução é uma rotação em torno no eixo  $x$  do referencial girante. Se definirmos a seguinte quantidade adimensional

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t E_0 \frac{\kappa}{2} S(t') dt' \quad (139)$$

as soluções são

$$x(t) = x_0 \quad (140)$$

$$y(t) = z_0 \sin(\theta(t)) + y_0 \cos(\theta(t)) \quad (141)$$

$$z(t) = -y_0 \sin(\theta(t)) + z_0 \cos(\theta(t)) \quad (142)$$

Tome o caso no qual o sistema está no estado fundamental inicialmente. Então  $z(t=0) = z_0$  é mínimo, igual a  $-1$ , enquanto  $x_0$  e  $y_0$  são nulos, vide condição de normalização de  $\boldsymbol{x}$ . Para  $\theta(t) = \pi$ ,  $z(t) = 1$ , ou seja, obtivemos uma total inversão da população atômica. Logo, a máxima inversão de população ocorre quando a seguinte condição é satisfeita

$$\int_{-\infty}^t E_0 \frac{\kappa}{2} S(t') dt' = \pi \quad (143)$$

No caso de um envelope quadrado,  $S(t) = 1$  que liga em  $t = 0$ , a integral pode ser trivialmente integrada (agora não mais em unidades atômicas), recuperando assim a amplitude ótima obtida pelo método anterior

$$E_0 = 2 \frac{\pi}{\kappa t} = 2 \frac{\pi \hbar}{2\mu t} = \frac{\pi \hbar}{\mu t} \quad (144)$$

## Apêndice II: Dos dados à interpretação final

Nesse anexo, busquei proporcionar ao leitor uma visão transparente do processo que foi realizado no decorrer do projeto, em ordem cronológica, e que nos levou a chegar às conclusões que chegamos. Tal descrição tem como objetivo mostrar à um possível leitor não-cientista o método utilizado comumente em um trabalho de física teórica para buscar interpretações coerentes capazes de explicar os dados. Desprezamos aqui as etapas iniciais do projeto, que visavam apenas a familiarização com as ferramentas a serem utilizadas e a obtenção de dados que viriam a ser meros *inputs* nos nossos programas, como por exemplo a obtenção das autoenergias e o cálculo dos acoplamentos de dipolo. A linguagem aqui utilizada é coloquial, não-científica, pois isso torna a leitura mais fluida e deixa transparecer mais claramente o estado de espírito do cientista no decorrer do processo, estado de espírito este que faz a pesquisa tender pra uma ou outra direção: a ciência é uma atividade humana e portanto escolhas que não necessariamente são as melhores (embora pareçam ser em um primeiro momento) acabam sendo feitas.

Inicialmente, nosso objetivo era realizar a fotoassociação e a estabilização vibracional de um par Lítio-Césio utilizando um pulso de laser com frequência definida via teorema da área e levando em conta apenas os auto-estados vibracionais (ligados ou livres). Nosso primeiro teste englobou o processo de estabilização vibracional: partindo de um auto-estado ligado (no caso  $|40\rangle$ ) realizamos a estabilização utilizando um pulso de envelope quadrado e com frequência dependente do tempo. Nesse primeiro teste do *chirped pulse*, dividimos a duração do pulso em  $N$  intervalos  $\Delta t_k$ ,  $k = 1, \dots, N$  com cada um deles correspondendo à uma transição entre níveis adjacentes até o nível vibracional fundamental. Calculamos a “área” (nos termos do teorema da área) do pulso durante o período de cada transição de acordo com a seguinte fórmula

$$A_k = \frac{\mu_k E_0}{\hbar} \int_{t_{k-1}}^{t_k} S(t) dt = \frac{\mu_k E_0}{\hbar} \Delta t_k \quad (145)$$

onde  $\mu_k$  é o acoplamento de dipolo entre os estados envolvidos na  $k$ -ésima transição e  $\alpha_k = \Delta t'_k / \Delta t_k$ , com

$$\Delta t'_k = \int_{t_{k-1}}^{t_k} S(t) dt, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (146)$$

Para um envelope quadrado,  $\Delta t'_k = \Delta t_k$  e então  $\alpha_k = 1$ . Determinamos então os intervalos de tempo em função das áreas

$$\Delta t_k = \frac{A_k \hbar}{\alpha_k \mu_k E_0}, \quad k = 1, \dots, N \quad (147)$$

Como a duração do pulso  $\Delta t_p$  é a soma dos  $\Delta t_k$ , a amplitude do pulso era especificada por

$$E_0 = \frac{\hbar}{\Delta t_p} \sum_{k=0}^N \frac{A_k}{\alpha_k \mu_k} \quad (148)$$

Ou seja, nos primórdios de nosso projeto nós fixávamos a duração total do pulso, calculávamos a amplitude e com isso a duração das transições individuais. Utilizamos também a seguinte forma funcional para a frequência

$$\omega(t) = \sum_{k=1}^{N-1} \beta_k \tanh\left(\frac{t - t_k}{\tau}\right) + \beta_N \quad (149)$$

Onde  $\beta_k = \frac{(\omega_k - \omega_{k-1})}{2}$  e  $\beta_N = \frac{(\omega_1 + \omega_N)}{2}$ .

Como o tempo total de estabilização foi fixado em 30 ns (um tempo relativamente longo) a amplitude do pulso utilizado era relativamente baixa. Conseguimos levar com sucesso a população ao estado vibracional fundamental, com eficiência de quase 100%.

O próximo passo foi o estudo do processo de fotoassociação. Utilizamos, para representar o par de átomos, um pacote gaussiano, combinação linear dos estados do contínuo. Esse pacote possuía energia central igual a  $k_B T$  com  $T = 50$  mK,  $x_0 = 450$  u.a e  $a = 100$  u.a, ou seja, era um pacote diferente do utilizado nas simulações finais, mais estreito e próximo do poço em  $t=0$  do que aquele. Para a amplitude que estávamos utilizando (algo em torno de 10 kV/cm) obtínhamos uma população ligada muito pequena (algo próximo de 5%) ao fim do processo. Percebemos então que a fotoassociação exigia uma amplitude maior (para esse pacote, algo ao redor de 30 kV/cm) e isso exigia que colocássemos o tempo total do processo como variável dependente, não a amplitude. Calculávamos então o tempo de duração de cada transição utilizando a equação (147), somando tudo para obter a duração total.

Nesse período do projeto, ainda trabalhávamos a fotoassociação e a estabilização separadamente, em programas diferentes e sem ligar uma coisa à outra. A duração da fotoassociação estava até então sendo calculada via teorema da área, ou seja

$$\Delta t_{foto} = \frac{A_k \hbar}{\alpha_k \langle \psi(t = t_i) | \mu | 45 \rangle E_0} \quad (150)$$

Em paralelo com minhas simulações o prof. Emanuel também fazia simulações e obtinha uma população ligada maior do que a que eu estava obtendo. Ele, em vez de calcular o tempo de fotoassociação via teorema da área o calculava via “força-bruta”, ou seja, ele testou várias durações e viu qual delas resultava na maior população ligada. Percebi aí que, para transições envolvendo estados do contínuo, o teorema da área não era ótimo. Em um dos artigos inspiradores do projeto Chelkowski *et al.* [31] um fator multiplicativo  $3/2$  foi utilizado. Multiplicando o tempo de fotoassociação que eu estava utilizando por esse fator, eu pude obter uma população ligada similar àquela obtida pelo prof. Emanuel pelo método da força bruta. A princípio, isso pareceu um bom resultado,



pois, apesar de (ainda) não muito bem explicado, o fator  $3/2$  estava presente na literatura.

Percebemos que em amplitudes maiores (necessárias para a fotoassociação) o processo de estabilização piorava: a população final no estado fundamental era próxima de 90 % da população fotoassociada. Entretanto, no balanço total do processo, tal barganha compensava: ambos os processos tinham eficiência dependente da amplitude, mas no caso da fotoassociação a dependência era mais forte.

Decidimos trocar o envelope quadrado por um envelope de forma dada pela equação (74) para simular o liga-desliga do pulso de laser. Entretanto cometi um erro na programação e o envelope que utilizei nas simulações na verdade ia até o máximo e voltava a se anular como um  $\sin^2$  de 0 a  $\pi$  imediatamente antes de subir abruptamente para 1. Do ponto de vista matemático esse envelope é tão válido quanto o outro, entretanto do ponto de vista físico esse envelope não faz qualquer sentido. Esse envelope irrealizável foi excepcionalmente eficiente no processo de fotoassociação em virtude de seu caráter de  $\sin^2$ , de modo que obtivemos uma população ligada de 81%. Lamentavelmente, esse erro passou despercebido na época e os resultados apresentados na qualificação de mestrado foram esses. Nesse ponto, já havíamos unido a fotoassociação e a estabilização num processo só, embora dois programas fossem utilizados: um para fotoassociação (que escrevia a função de onda do par de átomos pós-fotoassociação em um arquivo além de escrever em outros arquivos alguns parâmetros a serem utilizados na estabilização) e outro para estabilização, que lia os arquivos gerados pelo programa anterior.

Para fins de comparação nós procuramos saber quão efetivo era o processo de fotoassociação + estabilização utilizando formas funcionais diferentes para a frequência. Primeiramente estudamos um *chirp* linear: dadas as frequências e os tempos obtidos via teorema da área, buscamos ajustar a melhor reta. A curva traçada por esses pontos não possuía caráter linear e por isso todas as tentativas de regressão linear falharam: a reta foi ajustada na força bruta. Mesmo tornando a frequência constante no setor de fotoassociação nossa população final foi menor que  $(10)^{-16}$ , um resultado muito insatisfatório.

Para o *chirp* dado pela equação (149) nós construímos uma segunda rota, a rota de dipolo máximo (2). Os resultados obtidos são equivalentes aos obtidos na rota (1), mas o processo no geral é mais rápido. Nesse momento o erro de programação no envelope já havia sido corrigido (e nossa população final no estado fundamental caiu, agora com o envelope certo, para aproximadamente 59%).

Uma segunda tentativa de construir um *chirp* diferente foi utilizando splines. Utilizamos pontos da forma

$$\omega \left( \frac{t_k + t_{k+1}}{2} \right) = E_{\nu_k} - E_{\nu_{k+1}} \quad (151)$$

Ou seja, dados os instantes de tempo relativos à cada transição dados pelo teorema da área nós impomos a condição de que a frequência exatamente no meio de dois extremos temporais de uma transição de um estado para outro fosse igual a frequência de

ressonância. Apesar da forma funcional do *chirp* ter ficado suave e relativamente parecida com o *chirp* da equação 149 os resultados foram ruins, variando entre  $10^{-14}$  e  $10^{-13}$  de população no estado vibracional fundamental dependendo da rota utilizada. Ficou bem claro nesse momento que a transição entre estados dependia da frequência de modo muito sensível: desvios não muito grandes da frequência de ressonância já não promoviam transição alguma.

Vendo que o *chirp* dado pela equação 149 era de fato muito superior à suas alternativas mais óbvias, direcionamos nossos esforços à estudar melhor sua interação com o sistema que estudávamos. Primeiro graficamos a dependência da eficiência de estabilização com a amplitude do laser. Depois, como estávamos utilizando uma base de 300 estados apenas (51 ligados e 249 livres-discretizados), buscamos nos assegurar de que isso não estava levando à erros: comparamos os resultados que havíamos obtido usando essa base com os obtidos usando uma base de 400 e 500 estados. Não houve diferença significativa.

Analisamos também a viabilidade do uso de dois pulsos (um para fotoassociar e outro para estabilizar) em vez de apenas um. Para dois pulsos, conseguimos obter 83% de população no estado fundamental, contra 59% para um pulso só. Isso ocorria porque no primeiro caso era possível utilizar uma amplitude maior na fotoassociação (e portanto mais efetiva, ao menos para essas condições iniciais) e uma amplitude bem menor na estabilização, além de que na fotoassociação havia a possibilidade de utilizar um envelope do tipo  $\sin^2$  variando entre 0 e  $\pi$ , comprovadamente mais eficiente nesse sentido do que um envelope quadrado. No segundo caso a amplitude era a mesma para todo o processo e o envelope também era menos eficiente. Entretanto não demos continuidade à tentativa de utilizar dois pulsos: a principal vantagem do esquema proposto estava no uso de um pulso único de frequência variável para realizar todo o processo.

Estudamos também pacotes gaussianos com parâmetros diferentes. Estudamos um pacote com energia central relativa à uma temperatura de 1 mK e de largura  $a = 150$  u.a. Nos pacotes gaussianos, existe uma relação entre a energia do pacote, sua largura e seu momento linear, relação essa dada por

$$p = \hbar \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{a^2}} \quad (152)$$

Olhando para a equação (152) podemos perceber que, quanto mais baixa a energia, maior deve ser a largura mínima para que não surja um termo resultante negativo dentro da raiz. Para 1 mK, a largura  $a = 150$  u.a era próxima ao mínimo necessário. Os resultados aqui foram bem piores do que os obtidos para 50 mK: obtivemos uma população não maior do que 30% no estado fundamental ao fim do processo. Esse dado necessitava de explicações: primeiramente imaginamos que, em vez de fotoassociarmos, estávamos levando a população livre para estados do contínuo mais energéticos e que também estariam em ressonância. Isso foi descartado tanto porque a energia do mais alto estado do

contínuo utilizado era bem menor do que a energia de um possível estado do contínuo mais energético em ressonância com o estado inicial, quanto porque o acoplamento de dipolo contínuo-contínuo era muito menor do que o contínuo-discreto, especialmente com o nível vibracional 45, no qual tentávamos fotoassociar. Confirmamos isso utilizando uma grade maior (na qual a energia mais alta era maior do que o estado do contínuo “resonante” com o pacote inicial) e verificando que não havia transição contínuo-contínuo. Suspeitamos que o problema estava, de algum modo obscuro, relacionado com o fato de que o acoplamento de dipolo contínuo-discreto caía com a temperatura

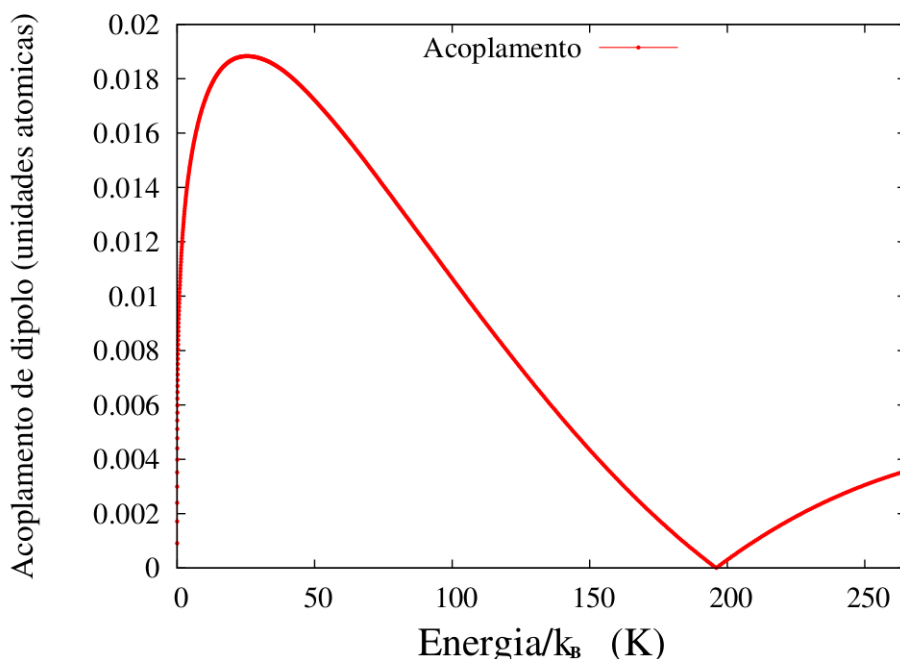


Figura 21: Acoplamento de dipolo com o estado vibracional  $|45\rangle$  em função da temperatura

O problema dessa explicação é que, apesar do acoplamento menor, essa população no contínuo não teria outra transição possível, a não ser para o estado 45. Imaginamos nesse momento que a causa da pouca eficiência teria algo a ver com esse acoplamento menor, mas ainda não sabíamos exatamente qual era o mecanismo. Essa nossa opinião foi reforçada pelo fato de que, utilizando um pulso de energia relativa à  $T=100$  mK e  $a = 100$  u.a nós obtivemos um resultado muito superior, superior até ao obtido para 50 mK, e para tal energia o acoplamento de dipolo é maior do que para 50 mK. Isso restringiria o escopo de nosso esquema, mas parecia-nos claro que a variável central na explicação disso era o acoplamento de dipolo.

Surge um outro problema: notamos que, mudando os parâmetros do envelope e de sua forma, o fator multiplicativo que entrava no teorema da área na parte de fotoasso-

ciação também mudava. Isso, além de manter essa questão do fator multiplicativo na obscuridade, fez com que nos apartássemos daquele valor dado à ele na literatura.

Nesse ponto, imaginei que havíamos obtido resultados o bastante para que fosse possível a elaboração de um artigo. Seguindo recomendações do orientador, deixei os dados em suas mãos e estudei teoria de controle ótimo quântico. Consegui implementar de modo eficiente o algoritmo de controle ótimo em um sistema de dois níveis e um sistema de três níveis, encontrando o pulso de laser que melhor promovia determinadas transições. A teoria de controle ótimo quântico se fundamenta no cálculo variacional e, em uma de suas versões mais simples, se resume a resolver o seguinte problema: qual é o pulso de laser  $E(t)$  que leva um sistema quântico de um estado inicial  $\psi(0)$  para um estado final  $\psi(T)$  tal que o valor esperado de um operador qualquer  $\hat{O}$  seja máximo? Normalmente à isso é associada a condição de fluência mínima (ou fixa), ou seja, queremos que a energia do laser por unidade de área seja mínima ou constante (que é o caso que analisaremos). Além disso, como a evolução temporal do nosso sistema é governada pela equação de Schrödinger dependente do tempo, devemos inserir isso no nosso problema. Isso nos deixa com três funcionais, expressos abaixo na mesma ordem que foram apresentados acima

$$J_1(\psi) = \langle \psi(T) | \hat{O} | \psi(T) \rangle \quad (153)$$

$$J_2(\omega) = -\alpha \left[ \left\{ \int_0^T (E(t))^2 dt \right\} - A \right] \quad (154)$$

$$J_3(\psi, \chi, \omega) = -2\text{Im} \left[ \int_0^T \langle \chi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \psi(t) \rangle dt \right] \quad (155)$$

funcionais estes que devem ser minimizados com relação à quatro funções: a função de onda  $\psi$ , o campo elétrico do laser  $E$  e os multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\chi(t)$ . Encontrando a variação da soma desses funcionais nós obtemos as equações de controle:

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \chi(x, t) = 0 \quad (156)$$

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \psi(x, t) = 0 \quad (157)$$

$$\chi(x, t) = \hat{O} \psi(x, t) \quad (158)$$

$$\int [E(\omega(t))]^2 dt = A \quad (159)$$

$$E(t) = \frac{-\text{Im} \langle \chi | \mu | \psi \rangle}{\alpha} \quad (160)$$

Estas equações devem ser resolvidas em conjunto, usualmente por meio de métodos iterativos. A derivação destas equações pode ser encontrada no trabalho de Werschnik e Gross Werschnik & Gross [53]. A proposta de meu orientador era a de minimizar os fun-

cionais não com relação ao campo elétrico, mas com relação à frequência. Como o campo é função da frequência teríamos a derivada funcional da seguinte forma

$$\delta_\omega J = \int \frac{\delta J}{\delta E} \frac{\partial E}{\delta \omega} \delta \omega \quad (161)$$

A variação do funcional  $J_2$  fica

$$\delta_\omega J_2 = \int \frac{\delta J}{\delta E} \frac{\partial E}{\partial \omega} \delta \omega = -\alpha \int_0^T 2E(\omega(t)) \frac{\partial E}{\partial \omega} \delta \omega \quad (162)$$

E a variação do funcional  $J_3$  com relação à frequência fica

$$J_3 = -2\text{Im} \int_0^t \langle \mu E(\omega(t)) \chi(t) | \psi(t) \rangle \quad (163)$$

equivalentemente

$$J_3 = -2\text{Im} \int_0^T dt \int dx \mu E(\omega(t)) \overline{\chi(x,t)} \psi(x,t) \quad (164)$$

a variação fica

$$-2\text{Im} \int_0^T dt \int dx \frac{\delta J_3}{\delta E} \frac{\partial E}{\delta \omega} \delta \omega = -2\text{Im} \int_0^T dt \int dx \mu \overline{\chi} \psi \frac{\partial E}{\partial \omega} \delta \omega \quad (165)$$

$$-2\text{Im} \int_0^T dt \int dx \mu \overline{\chi} \psi \frac{\partial E}{\partial \omega} \delta \omega = -2\text{Im} \int_0^T dt \langle \chi | \mu | \psi \rangle \frac{\partial E}{\partial \omega} \delta \omega$$

E sabemos que a condição de mínimo é

$$\delta_\omega J_2 + \delta_\omega J_3 = 0 \quad (166)$$

igualando tudo que multiplica  $\delta \omega$  a zero, nós temos

$$-\alpha 2E(\omega(t)) \frac{\partial E}{\partial \omega} - 2\text{Im} \langle \chi | \mu | \psi \rangle \frac{\partial E}{\partial \omega} = 0 \quad (167)$$

e portanto, se a derivada com relação à frequência não se anula, chegamos na equação

$$E(\omega(t)) = \frac{-\text{Im} \langle \chi | \mu | \psi \rangle}{\alpha} \quad (168)$$

que é idêntica à equação obtida variando  $E(t)$ . Isso vale para uma função composta geral, e portanto vale para o caso particular  $E(t) = E_0 \sin(\omega(t)t)$ . Para esse caso particular, teríamos

$$E_0 \sin(\omega(t)t) = \frac{-\text{Im} \langle \chi | \mu | \psi \rangle}{\alpha} \quad (169)$$

e daí

$$\omega(t) = \frac{1}{t} \arcsin \left\{ \frac{-\text{Im} \langle \chi | \mu | \psi \rangle}{\alpha E_0} \right\} \quad (170)$$

Essa frequência encontrada não é boa, pois tende à zero para tempos altos, de modo a manter o argumento do seno sempre dentro do intervalo  $[-\pi/2, \pi/2]$ . Além disso, o cálculo se mostrou totalmente redundante: otimizar a frequência é tão geral quanto otimizar diretamente o campo elétrico.

A partir desse ponto, decidimos que iríamos sugerir uma proposta mais segura de continuação do projeto: inserir rotações ou temperatura e talvez, a partir daí, tentar replicar o sucesso do *chirp* construído via teorema da área ou talvez utilizar controle ótimo quântico convencional. Nesse período me dediquei a escrever boa parte da dissertação.

Depois de um hiato de quase 3 meses nós retornamos ao projeto inicial que eu julgava concluído. Tudo o que havia sido obtido precisava de alguns retoques. Inicialmente, ficamos insatisfeitos com a questão do parâmetro  $\tau$  da equação (149): para obtermos um resultado bom, precisaríamos que esse tempo fosse menor do que 0.1 ps (figura 22), ou seja, a subida teria que ser muito abrupta, muito mais do que seria possível experimentalmente.

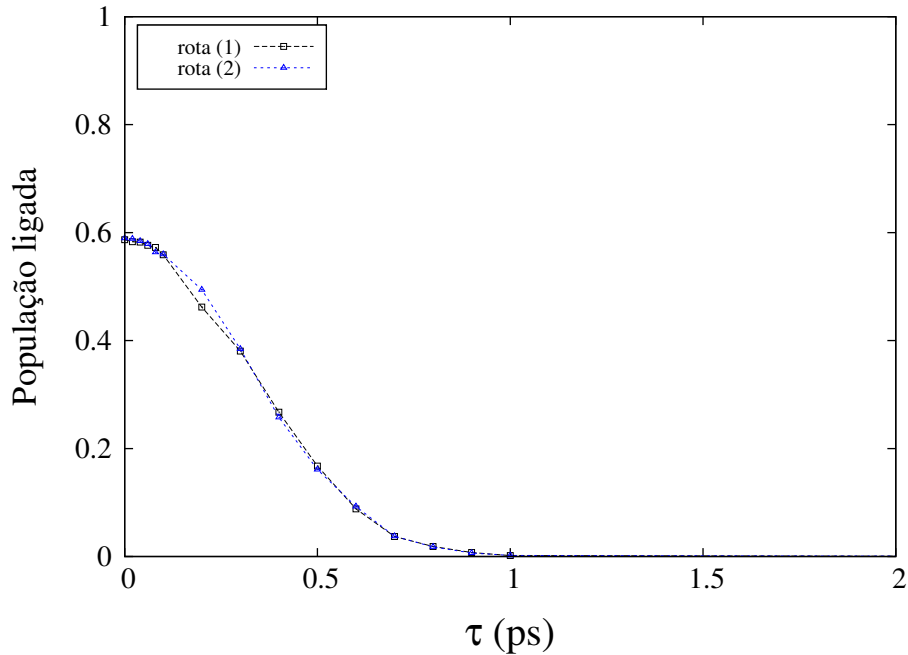


Figura 22: Dependência da população no estado fundamental com  $\tau$  para o *chirp* dado pela equação (149)

Em segundo lugar, já que imaginávamos que o que definia o sucesso ou fracasso da fotoassociação era o acoplamento de dipolo, tentamos trabalhar com um pacote gaussiano de energia inicial maior, relativa à uma temperatura de 500 mK. Imaginávamos também que, com um momento de dipolo maior, precisaríamos de uma amplitude menor para realizar equivalentemente a fotoassociação. Os resultados foram piores do que os obtidos para  $T=50$  mK, e, analisando o produto entre o tempo de colisão e o acoplamento de

dipolo (em função da temperatura) nós percebemos que esse produto sempre diminui, ou seja, o tempo de colisão cai mais rápido com a temperatura do que sobe o acoplamento. O gráfico abaixo ilustra isso:

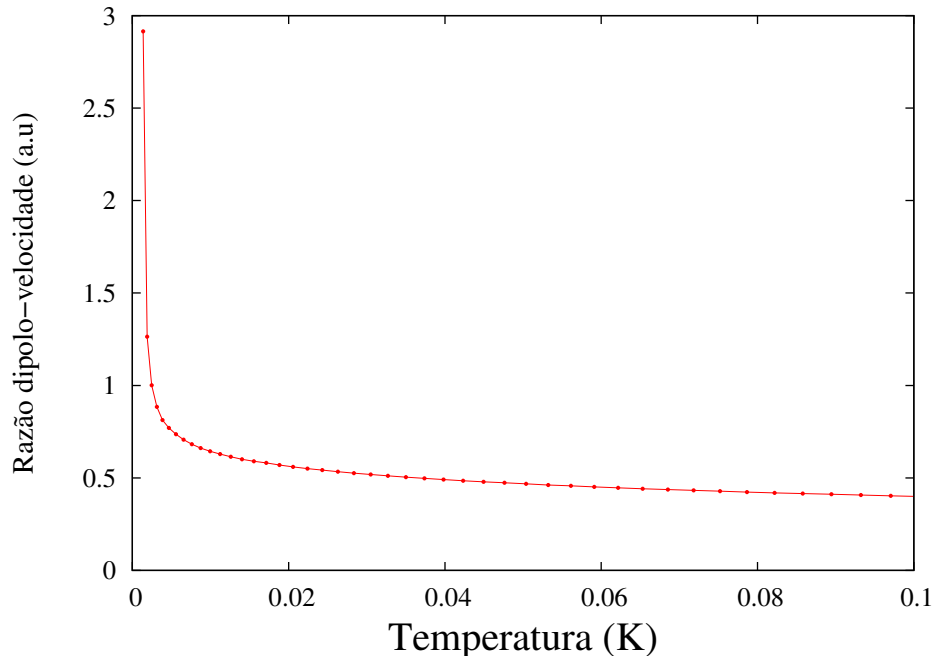


Figura 23: Razão dipolo/velocidade em função da temperatura

Isso fazia com que, para 500 mK, o pacote colidindo com o poço fosse “fugidio”, ou seja, precisávamos realizar a fotoassociação rapidamente, mais rapidamente do que o tempo que o pacote demorava para colidir com o poço de potencial e ricochetear, tempo esse relativamente curto devido à sua temperatura (e portanto energia cinética) relativamente grande (ele só seria lento se sua largura fosse bem pequena). Isso levantava um problema: se para 500 mK a colisão acontecia muito rápido e como o momento de dipolo crescia mais devagar com a temperatura do que a velocidade, então não deveríamos ter tido problemas em 1 mK, onde, embora o acoplamento fosse pequeno, tínhamos também uma velocidade pequena, tão pequena que o produto entre o tempo de colisão e o acoplamento de dipolo aqui seria maior do que em qualquer outra temperatura no regime frio. Isso tornava explícito o seguinte: a falta de sucesso em 1 mK provavelmente não estava relacionada com um acoplamento de dipolo pequeno.

Tivemos então a ideia de variar a largura dos pacotes, testando assim outras larguras para temperaturas já estudadas. Para 1 mK, testamos então pacotes de larguras iguais a 250 u.a e 400 u.a, ou seja, bem mais largos que o anterior, de 150 u.a. Para esses casos, obtivemos populações da ordem de 60-70% no estado fundamental, semelhante ao que obtivemos em outras temperaturas. A amplitude utilizada na fotoassociação foi bem menor do que as utilizadas anteriormente, algo em torno de 10 kV/cm, excelente para a estabilização. Com base nisso, conjecturamos três sentenças:

1 - Quanto menor a temperatura, menor a amplitude ótima de fotoassociação e maior deve ser o tempo total de fotoassociação com relação ao tempo obtido via teorema da área, ou seja, maior deve ser o fator multiplicativo. Isso talvez se deva ao fato de que, como a colisão é mais demorada, precisamos de mais tempo, e como a energia é mais baixa, a amplitude de laser necessária (e mais, a melhor) para jogar o pacote livre dentro do poço seja menor.

2 - Pacotes largos possuem picos de população fotoassociada maiores do que pacotes estreitos. Se um pacote é estreito, isso quer dizer que ele é largo no espaço de momentos, ou seja, ele é constituído de mais “momentos lineares” (e então, de mais autoenergias sendo então combinação linear de mais autoestados livres) do que pacotes mais largos, que são estreitos no espaço de momentos. Isso faz com que um pulso de laser de frequência constante esteja em ressonância ou próximo da ressonância com uma quantidade mais relevante de estados do contínuo para um pulso largo do que para um pulso estreito. Parece haver alguma relação entre largura do pacote e amplitudes de laser que fotoassociem bem, mas esta relação em específico não ficou muito clara.

3 - A magnitude do acoplamento de dipolo não parece ser assim tão importante na questão da fotoassociação, pelo menos não no que tange à população fotoassociada no melhor dos casos.

Respeitando esses três princípios, é possível obter resultados similares para qualquer temperatura no regime frio.

Nesse ponto, possuíamos apenas duas rotas de fotoassociação + estabilização: as rotas (1) e (2) definidas na seção 4.3. Pensamos em construir uma rota que passasse por menos estados, buscando assim simplificar o esquema. Usando o critério de manter sempre os acoplamentos de dipolo relacionados às transições escolhidas dentro da mesma ordem de grandeza, construímos a rota (3). Escolhendo fixar a temperatura em 50 mK (tendo em vista que era a temperatura com a qual eu possuía maior familiaridade), estudamos novamente o sistema, agora com um pacote mais largo, de 400 u.a (utilizar um pacote largo não diminui a possível aplicabilidade de nosso trabalho, muito pelo contrário: um pacote largo é mais parecido matematicamente com uma nuvem de átomos do que um pacote estreito. Considerando que em um experimento sempre teremos nuvens de átomos, o fato de utilizarmos um pacote mais largo é até vantajoso. É possível simular nuvens de átomos computacionalmente também, mas é bem mais custoso em termos tanto de programação quanto de custo computacional). Os resultados foram bem melhores dos que os obtidos para  $a=150$  u.a, e estão listados na apresentação de resultados, para as três rotas. Aqui também construímos os gráficos do acoplamento de dipolo e da forma funcional da frequência para as três rotas, gráficos apresentados na seção 4.3. Fizemos também um gráfico da dependência da população final no estado fundamental com a amplitude: para a rota (1) temos isso graficado na seção 4.3 e para a rota (2) o resultado é similar. Não temos essa dependência tão fortemente no caso da rota (3).



Para resolver o problema do  $\tau$ , testamos uma nova fórmula para a frequência, dada pela equação 75 na seção 4.2. A fórmula anterior possuía o problema de, para  $\tau$  muito grande, ficar muito tempo na transição entre uma frequência de ressonância e outra. Como o tempo total era a soma dos tempos de transição, a frequência ficava fora de ressonância por muito tempo, tempo esse que não era compensado. A equação 75 e as novas definições para os  $t_k, t'_k, \Delta t_k$  e  $\Delta t'_k$  mitigaram esse problema de modo bastante efetivo. Na seção 4.3 encontramos um gráfico que mostra os resultados que obtivemos com essa nova fórmula (figura 20).

Com relação ao tempo de fotoassociação, descobrimos que existe uma relação entre ele e o tempo que o pacote demora para colidir com o poço (fim da seção 4.2). Tal explicação eliminou a necessidade do uso do teorema da área e do misterioso fator multiplicativo. Com isso, pudemos finalmente amarrar todas as pontas soltas e transformar este trabalho em um todo coerente.

## Apêndice III: Unidades atômicas

Essa seção é fortemente baseada no Apêndice E do livro *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals* [54].

As unidades atômicas tem como unidades base três constantes universais muito presentes na física atômica e molecular: a carga do elétron  $e$ , a massa do elétron  $m_e$  e a constante de Planck reduzida  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Nesse sistema de unidades, a equação de Schrödinger eletrônica (como por exemplo a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio que é resolvida em qualquer livro texto básico de Mecânica Quântica) adquire a sua forma mais simples. Além disso, as quantidades chave da física atômica ficam sendo dadas por quantidades da ordem da unidade: por exemplo, o raio do átomo de hidrogênio no estado eletrônico fundamental tem exatamente uma unidade atômica de comprimento. Combinando as três constantes base previamente citadas de modo que a combinação tenha unidade de alguma grandeza física relevante, podemos gerar então as unidades atômicas derivadas, como comprimento, energia, etc.

As unidades atômicas normalmente são expressas pelo símbolo a.u., abreviação de “*atomic unit*”. De certo modo, isso gera uma certa ambiguidade, e devemos aferir pelo contexto se aquele a.u. expresso se refere às unidades atômicas de comprimento ou de tempo, por exemplo. Não devemos confundir essa abreviação com a abreviação para “*astronomic units*” (unidades astronômicas, ou seja, a distância média Terra-Sol) ou “*arbitrary units*” (unidades arbitrárias), todas expressas também por a.u.

Nas tabelas abaixo estão dados os fatores de conversão das unidades atômicas, que foram as unidades em geral utilizadas no nosso trabalho, para outros sistemas de unidades comuns.

| <b>Tabela 1</b> Fatores de conversão das unidades atômicas para unidades do SI |                        |                                |
|--|------------------------|--------------------------------|
| Unidades atômicas (unidades de base)   | Valor do SI            | Nome (símbolo)                 |
| Massa ( $m_e$ )  | 9.10939 (-31)kg        | Massa do elétron               |
| Carga ( $e$ )  | 1.602188 (-19)C        | Carga eletrônica               |
| Momento angular ( $\hbar$ )  | 1.05457 (-34)J/(s rad) | Constante de Planck reduzida   |
| Energia ( $\frac{m_e e^4}{\hbar^2}$ )  | 4.35975(-18)J          | Hartree (H)                    |
| Comprimento ( $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ )                                      | 5.29177 (-11)m         | Bohr; Raio de Bohr ( $a_0$ )   |
| Tempo ( $\frac{\hbar^3}{m_e e^4}$ )  | 2.41888 (-17)s         | Jiffy                          |
| Momento de dipolo elétrico ( $\frac{\hbar^2}{m_e e}$ )                         | 8.47836 (-30) C m      | 2.541765 Unidades de Debye (D) |
| Momento de dipolo magnético ( $\frac{e\hbar}{2m_e}$ )                          | 9.27402 (-24)J/T       | Magneton de Bohr ( $\mu_B$ )   |

**Tabela 2** Tabela de conversão de energia para unidades não-SI

| Unidade          | Valor em unidades não-SI |              |               |                  |              |               |
|------------------|--------------------------|--------------|---------------|------------------|--------------|---------------|
|                  | a.u                      | kcal/mol     | eV            | cm <sup>-1</sup> | Hz           | K             |
| a.u              | 1                        | 6.27510 (2)  | 2.72114 (1)   | 2.19475 (5)      | 6.57968 (15) | 3.15773 (5)   |
| kcal/mol         | 1.59360 (-3)             | 1            | 4.33641 (-2)  | 3.49755 (2)      | 1.04854 (13) | 5.03217 (2)   |
| eV               | 3.67493 (-2)             | 2.30605 (1)  | 1             | 8.06554 (3)      | 2.41799 (14) | 1.16044 (4)   |
| cm <sup>-1</sup> | 4.55634 (-6)             | 2.85914 (-3) | 1.23984 (-4)  | 1                | 2.99792 (10) | 1.43877       |
| Hz               | 1.51983 (-16)            | 9.5371 (-14) | 4.13567 (-15) | 3.33564 (-11)    | 1            | 4.79922 (-11) |
| K                | 3.16683 (-6)             | 1.98722 (-3) | 8.61739 (-5)  | 6.95039 (-1)     | 2.08367 (10) | 1             |

**Tabela 3** Constantes fundamentais, em unidades atômicas e do SI

| Constante física            | Símbolo    | Valor (a.u)         | Valor (SI)        |
|-----------------------------|------------|---------------------|-------------------|
| Constante de Rydberg        | $R_\infty$ | 2.29253 (2)         | 1.09737 (-23)/m   |
| Constante de Planck         | $h$        | 6.28319 (= $2\pi$ ) | 6.62608 (-34) J s |
| Velocidade da luz           | $c$        | 1.37036 (2)         | 2.99792 (8) m/s   |
| Massa do próton             | $m_p$      | 1.83615 (3)         | 1.67262 (-27) kg  |
| Unidade de massa atômica    | $amu$      | 1.82289 (3)         | 1.66054 (-27) kg  |
| Constante de estrutura fina | $\alpha$   | 7.29735 (-3)        | 7.29735 (-3)      |