

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE COLISÕES ATÔMICAS FRIAS MEDIADAS POR
FÓTONS E GASES QUÂNTICOS BOSÔNICOS RAREFEITOS”

RINALDO WANDER MONTALVÃO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências “Física Básica”

04

Orientador:
Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano

USP/IFSC/SBI



8-2-001385

Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano (IFSC-USP)
Prof. Dr. Silvestre Ragusa (IFSC-USP)
Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho (UNICAMP)

São Carlos – São Paulo
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Montalvão, Rinaldo Wander

Estudos teóricos sobre colisões atômicas frias mediadas por fótons e gases quânticos bosônicos rarefeitos/Rinaldo Wander Montalvão.-- São Carlos, 2001

76 p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 2001.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano

1. Física Atômica e Molecular. 2. Espectroscopia fotoassociativa.
I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RINALDO WANDER MONTALVÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE ABRIL DE
2001

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Reginaldo de Jesus Napolitano/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Silvestre Ragusa/IFSC-FFI-USP

Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho/UNICAMP

A minha esposa Elisangela pelo carinho, amor e compreensão, a meus pais, Ecila e Waldemar, por terem me ajudado a crescer e a Deus, que criou este mundo de infinitas maravilhas.

“Eu, de fato, não sou um homem da ciência. Não sou um pesquisador nem um pensador. Por temperamento não sou nada a não ser um conquistador ou um aventureiro – com toda a curiosidade e a tenacidade desse tipo de gente.”

Sigmund Freud

AGRADECIMENTOS

- Ao meu irmão, Ricardo, por sua amizade e por toda a ajuda que me deu durante a graduação.
- À tia Herci, que sempre me ajudou muito e cuidou dos meus gatos.
- Ao tio Egeu e tia Aurélia, sem os quais eu não teria conseguido terminar minha graduação.
- Ao tio Torquato pela compreensão e inestimável ajuda. Sua ajuda tornou as coisas mais fáceis para mim.
- Aos meus padrinhos, Carlos e Célia, pelo incentivo e confiança desde minha infância.
- Ao Prof. Reginaldo Napolitano, meu orientador, pela valiosa orientação e principalmente pela confiança e amizade depositadas em mim. Seu auxílio foi de grande valia durante todos estes anos e sem ele este trabalho nunca teria sido possível.
- Ao Prof. Djalma Mirabelli Redondo por tudo que me ensinou mas, principalmente pela confiança e pelas suas bondosas palavras de incentivo.
- Ao Prof. Eduardo Ernesto Castellano por ter me ajudado a levantar em várias vezes que eu caí.
- Ao Prof. Valter Luiz Líbero por ter sido meu professor e pela sua amizade.
- Ao amigo Jayme De Luca pelos frutíferos e sempre divertidos diálogos e por, apesar de eu saber muito menos que você, ter sempre dado ouvidos às minhas divagações sobre física.
- Ao Marcos X-Ponja e à Sílvia pela grande amizade que temos e pelo companheirismo destes anos todos.
- Ao Sérgio Gustavo pela amizade e também pela paciência e ajuda durante nossa convivência.
- Ao Bernd pela sua tão valiosa ajuda e pela amizade. Valeu por tudo meu amigo germânico.
- Aos amigos e companheiros: Edson, Wânius, Leandro Aguiar, Cleber, André, Tchê, Tiago, Marcel Firmino, Rodrigo, Bras, Aparecida, Nório, Fernandão, Nilton e Mônica.
- Ao Prof. Esmerindo pela amizade e aulas de Maple.
- Aos amigos Marconi e Zé Paulo pelo auxílio com este labirinto que chamam de Latex.
- Ao Marcel pela amizade e pelo cartão postal de Paris. Obrigado pela inveja que me causou.
- Ao Karl e à Denise pela amizade e pelas inúmeras vezes em que, durante a graduação, eu “filei” uma almoço e/ou jantar em sua casa.
- Ao Raul Habesch pela amizade e papo Sci-Fi e pelos inúmeros campeonatos de Tongue-Fu que disputamos juntos com o X-Ponja (e também pelo sushi).
- Ao Cacau pela amizade e pelas piadas.

- Ao Evandro pelo grande auxílio em uma parte difícil deste trabalho.
- À Beth e à Wla pela paciência e ajuda.
- À Fapesp pelo suporte financeiro deste mestrado.
- Ao Marcelo pela amizade e auxílio neste trabalho.
- Ao Flávio, Dani, Duda, tia Alice e tio Luiz pela casa sempre aberta e acolhedora.
- À Sun Tzu pelo brilhante legado de conhecimento
- Ao meu primo Sérgio pelo excelente “plano odontológico” que me proporcionou.
- Ao meu grande “irmão-de-armas” César pelas guerras que lutamos e ainda iremos lutar. Verdadeiros amigos somente são conhecidos sob o fogo da guerra.
- À minha querida avó Alice, que apesar de não estar mais presente, seu imenso amor e carinho sempre estarão comigo em minhas lembranças. Sinto muitas saudades minha avozinha querida.

RESUMO

Neste trabalho elaboramos estudos teóricos sobre colisões frias mediadas por fótons em armadilhas magnéto-ópticas. Para isto implementamos algoritmos numéricos de alto desempenho para o cálculo das formas de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr . O principal algoritmo utilizado foi o de Numerov renormalizado. Também foram implementados sistemas de construção dos elementos da matriz hamiltoniana para estudos de colisões atômicas levando em consideração a estrutura fina dos potenciais de interação.

Por último introduzimos o método de Monte Carlo de Integrais sobre Trajetórias como ferramenta para o estudo da termodinâmica do condensado de Bose-Einstein em armadilhas 2D considerando a interação entre os átomos.

ABSTRACT

In this work we present theoretical studies of cold collisions mediated by photons in magneto-optical traps. We have implemented high-performance numerical algorithms to calculate the photoassociation spectral line shapes of ^{88}Sr . We have mainly utilized the renormalized Numerov algorithm. We have also implemented schemes to write down the Hamiltonian matrix elements to study atomic collisions taking into account the fine structure of the interaction potentials.

Finally, we have introduced the Path Integral Monte Carlo method as a tool for studying the thermodynamics of the Bose-Einstein condensate in two-dimensional traps, considering the binary atomic interactions.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Colisões frias mediadas por fótons	1
1.2	Condensado de Bose-Einstein	4
I	Colisões frias mediadas por fótons	7
2	Introdução à teoria de colisões frias mediadas por fótons	8
2.1	Potenciais de interação	8
2.2	Espectroscopia de fotoassociação	11
2.3	Modelo semi-analítico para fotoassociação	12
3	Métodos numéricos	20
3.1	Numerov renormalizado unidimensional	20
3.1.1	Estados ligados	20
3.1.2	Estados do contínuo	24
3.2	Numerov renormalizado multidimensional	26
4	Testando a teoria semi-analítica	31
4.1	Formas de linha do ^{88}Sr	31
5	Formas de linha totais do ^{88}Sr	42
5.1	Obtendo as formas de linha	43
5.2	Convergência das formas de linha	43
5.3	Comportamento das formas de linha	44
5.4	Estado ligado de energia zero	48
5.5	Modelo de dois níveis	58
5.6	A estrutura fina	60
II	Gases bosônicos quânticos rarefeitos	66
6	Monte Carlo de Integrais sobre Trajetórias	67
6.1	Termodinâmica do Condensado de Bose-Einstein	68
7	Conclusão	72

III Apêndices	74
A Cálculo dos elementos de matriz de H_I	75
A.1 Singleto	75
A.2 Tripleto	76
B Fatores de conversão	77

Lista de Figuras

2.1	Alguns potenciais de interação do ^{88}Sr	9
2.2	Esquema (fora de escala) do processo de fotoassociação e ionização do sódio.	12
3.1	Função de onda do estado ligado do potencial excitado atrativo do ^{88}Sr ($^1\Sigma_u^+$).	27
3.2	Função de onda do contínuo para o potencial fundamental do ^{88}Sr ($^1\Sigma_g^+$).	27
4.1	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s), para o estado ligado de $\Delta = -0.605551892\text{ cm}^{-1}$	38
4.2	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -0.605551892\text{ cm}^{-1}$	38
4.3	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s) para o estado ligado de $\Delta = -5.163635555\text{ cm}^{-1}$	39
4.4	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -5.163635555\text{ cm}^{-1}$	39
4.5	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s) para o estado ligado de $\Delta = -15.032394229\text{ cm}^{-1}$	40
4.6	Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -15.032394229\text{ cm}^{-1}$	40
5.1	Barreira centrífuga do potencial fundamental ($l=2$).	45
5.2	Forma de linha do ^{88}Sr para diferentes truncamentos de ondas parciais.	45
5.3	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	49
5.4	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	49
5.5	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	50
5.6	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	50
5.7	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	51
5.8	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	51

5.9	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$	52
5.10	Diagrama esquemático do cruzamento entre os potenciais W_0^0 e $W_0^1 - \hbar\Delta$	52
5.11	Diagrama esquemático do canal artificial acoplado ao potencial W_0^0	53
5.12	Probabilidade no canal artificial de onda $s \rightarrow s$	53
5.13	Probabilidade no canal artificial de onda $s \rightarrow d$	54
5.14	Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$	54
5.15	Dependência da frequência de Rabi com a separação interatômica.	59
5.16	Forma de linha de fotoassociação para o modelo de dois níveis.	59
6.1	Calor específico C/Nk_B como função de T/T_c para $N = 100$ e $a/l = 1 \times 10^{-2}$. Onde T_C é a temperatura crítica e $l = \sqrt{\hbar/m\omega}$	70
6.2	Diagrama da armadilha magnética na configuração “cloverleaf”	70

Capítulo 1

Introdução

1.1 Colisões frias mediadas por fótons

Colisões entre átomos frios mediadas por fótons são alvo de interesse há alguns anos. Estes átomos, em estados adequados, por possuírem momentos de dipolo magnético não nulos, podem ser aprisionados em regiões do espaço ao redor de um mínimo da intensidade do campo magnético. O sistema que produz este campo magnético é o que denominamos de armadilha magnética. Existem diversos tipos de armadilhas que podem ser usadas no aprisionamento destes átomos. Não iremos detalhar o funcionamento destas armadilhas, mas apenas iremos nos ater aos aspectos importantes para o estudo das colisões mediadas por fótons.

Muito desse interesse em colisões frias resulta da busca experimental do condensado de Bose-Einstein. Amostras bosônicas magneticamente confinadas e a temperatura menores que a crítica para a condensação de Bose-Einstein, já foram obtidas em diversos grupos de pesquisa [1]. Um condensado deste tipo tem sua existência limitada por perdas causadas principalmente por colisões entre três corpos. Uma colisão entre três átomos pode mudar o estado de magnetização de um dos átomos, que então escapa da armadilha por ser repellido pelo mínimo de intensidade do campo magnético. Processos deste tipo são inevitáveis à medida em que a densidade de átomos no centro da armadilha torna-se próxima da necessária para a condensação. Para aumentar o tempo de vida do condensado devemos aumentar o número de átomos ultrafrios na amostra que entram no regime de degenerescência quântica.

Existem duas etapas necessárias para obter a amostra do condensado: uma etapa magneto-óptica e outra evaporativa. Na etapa magneto-óptica os átomos são aprisionados pelo laser e pelo campo magnético, e em seguida transferidos para uma armadilha puramente magnética. Devido ao estado de alguns átomos não serem adequados ao aprisionamento magnético eles são perdidos neste processo. Os átomos aprisionados magneto-opticamente possuem uma temperatura da ordem de algumas centenas de microkelvins, sendo este regime denominado como “frio”, para distingui-lo do regime de degenerescência quântica, denominado de “ultrafrio”.

Na etapa evaporativa utiliza-se de rádio-frequência ressonante com os átomos presos mais energéticos. A rádio-frequência altera os estados de magnetização dos átomos mais energéticos e diversos deles escapam da armadilha. Os que permanecem sofrem retermalização através de colisões elásticas e diminuem sua temperatura. Este processo de resfriamento evaporativo é tanto mais eficiente quando maior a seção de choque elástica dos átomos para colisões binárias, devido à retermalização depender da eficácia da equipartição de energia entre os átomos restantes. À medida em que a rádio-frequência é diminuída, os átomos mais energéticos são gradualmente removidos e, dado que a diminuição da rádio-frequência é lenta comparada com a taxa de equipartição de energia entre os átomos restantes, a temperatura da amostra pode chegar até algumas dezenas de nanokelvins apenas e o condensado forma-se no centro da armadilha.

A colisões frias binárias, em temperaturas abaixo de algumas dezenas de microkelvins, são parametrizadas através do comprimento de espalhamento. Esta grandeza está diretamente relacionada com a posição do último estado ligado do potencial de interação entre os dois átomos. Para obter um valor preciso para o comprimento de espalhamento precisamos conhecer com detalhes o potencial de interação atômica. Tais dados podem ser obtidos através de espectroscopia de alta precisão, onde as formas de linha de fotoassociação são altamente resolvidas. Estas formas de linha são extremamente sensíveis ao formato do potencial de interação atômica, e portanto de grande importância na determinação do com-

primário de espalhamento no regime das colisões frias.

Quando dois átomos frios no estado S aproximam-se o suficiente, o sistema pode absorver um fóton sintonizado várias centenas de MHz para o vermelho da transição atômica e produzir uma molécula diatômica vibrando em um dos seus estados ligados excitados. Os átomos inicialmente no estado S não são ressonantes com o laser quando estão muito distantes entre si e, por consequência, nenhum dos átomos é promovido para o estado P devido à absorção de um fóton. Durante o processo colisional, a separação interatômica atinge o ponto onde o sistema passa a ser ressonante com o laser, absorvendo um fóton e sendo promovido ao estado ligado, sendo este processo denominado fotoassociação de átomos frios.

Para átomos alcalinos ou alcalinos-terrosos idênticos no estado S o potencial molecular assintótico varia como $1/R^6$, onde R é separação interatômica. No caso de um deles estar no estado P o potencial molecular assintótico varia como $1/R^3$, podendo ser atrativo ou repulsivo conforme a simetria molecular induzida. O potencial $1/R^6$ é bem mais “chato” em comparação com o potencial $1/R^3$; isto implica em uma aceleração relativa assintótica dos átomos muito menor para aquele potencial.

O potencial excitado repulsivo torna possível ao sistema a absorção de um fóton sintonizado para o azul da transição atômica, em uma determinada separação interatômica. O sistema, sendo promovido a um estado molecular repulsivo, fica impossibilitado de colidir inelasticamente a distâncias mais curtas do que a do ponto de Condon, isto é, o ponto de ressonância. Podemos dizer que o laser sintonizado para o azul da transição atômica é um laser supressor e que as taxas de colisões inelásticas de curto alcance são suprimidas opticamente de forma drástica. Sem a presença do laser supressor os átomos podem se aproximar o suficiente para sofrerem eventuais processos inelásticos como, por exemplo, a ionização fotoassociativa.

Neste trabalho desenvolvemos um estudo do espectro de fotoassociação dos átomos de estrôncio (^{88}Sr), que trata-se de um isótopo de spin nuclear nulo, no regime frio. Testamos resultados de um modelo semi-analítico quando comparado

com um cálculo numérico mais completo. E ainda analisamos efeitos da alta intensidade do laser de prova sobre o comportamento global das formas de linha e como a polarização do laser pode afetar este comportamento.

1.2 Condensado de Bose-Einstein

A realização da condensação de Bose-Einstein em amostras gasosas de espécies alcalinas, aprisionadas magneticamente, tem estimulado um volume crescente de estudos sobre a estatística quântica de gases bosônicos fracamente interagentes. Esta transição de fase ocorre quando o comprimento térmico de de Broglie, λ_T , se torna comparável à distância média entre as partículas da nuvem. Esta deslocalização dos pacotes de onda atômicos juntamente com a densidade relativamente baixa na amostra explicam o sucesso da teoria de campo médio para descrever as propriedades da função de onda do estado fundamental do condensado. Esta teoria, como rotineiramente é entendida na literatura especializada, supõe que a interação efetiva entre os átomos condensados pode ser muito bem descrita por espalhamento binário de onda parcial s por um potencial de esfera rígida. Estas suposições são aceitáveis, uma vez que o espalhamento de onda s é dominante a temperaturas suficientemente baixas e colisões de três corpos podem ser desprezadas a valores suficientemente baixos de densidade, e também porque, para grande deslocalização dos pacotes de onda atômicos, a forma detalhada do potencial de interação é de pouca significância, tornando o potencial de esfera rígida, adequadamente parametrizado, uma excelente aproximação. Entretanto, a teoria de campo médio supõe, implicitamente, que a temperatura é zero, pois despreza excitações térmicas a partir do estado fundamental do condensado.

Em nosso trabalho iniciamos a implementação do método de Monte Carlo de Integrais sobre Trajetórias (MCIT) visando desenvolver uma ferramenta completa para o estudo da termodinâmica do condensado de Bose-Einstein em armadilhas magnéticas reais. Tal implementação implica em um estudo sistemático de técnicas de computação de alto desempenho para solucionar o problema da grande demanda de recursos computacionais. Apesar do enorme tempo de processamen-

1.2. Condensado de Bose-Einstein

to, acreditamos que esta ferramenta pode ser de grande valia a grupos de pesquisa interessados em estudar a termodinâmica do condensado.

Referências Bibliográficas

- [1] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman e E. A. Cornell, *Science* **269**, 198 (1995).

Parte I

Colisões frias mediadas por fótons

Capítulo 2

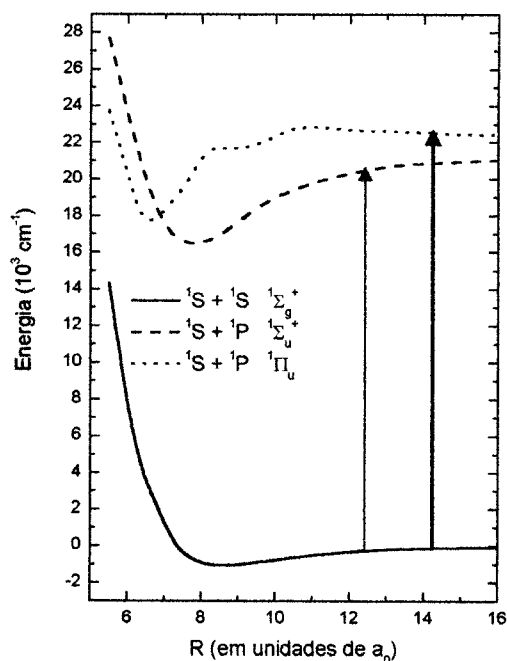
Introdução à teoria de colisões frias mediadas por fótons

2.1 Potenciais de interação

O denominado **regime de colisões frias** compreende colisões entre átomos resfriados a temperaturas entre $1mK$ e $1\mu K$. Neste regime a existência de estados excitados quase-moleculares são de grande importância para os processos colisionais.

As colisões frias estudadas neste mestrado envolvem dois átomos idênticos no estado fundamental S (Fig. 2.1) interagindo a longas distâncias através da força eletrostática entre seus elétrons e da repulsão internuclear. Estes átomos em aproximação interagem através de um potencial assintótico na forma de $1/R^6$. Os primeiros estados excitados assintóticos, que correspondem a estados $S + P$, estão separados do estado fundamental por um fóton de energia $\hbar\omega_0$. Estes estados interagem por forças ressonantes do tipo dipolo-dipolo e apresentam um potencial assintótico de interação na forma $1/R^3$, que pode ser tanto atrativo como repulsivo dependendo da simetria molecular associada.

A natureza assintótica destes potenciais pode ser explicada de forma simples, usando como exemplo a interação de dois átomos de hidrogênio. Apesar da simplicidade destes cálculos a forma básica dos potenciais permanece a mesma para os átomos em questão. Um dos átomos produz um potencial eletrostático com o qual as cargas do outro átomo interagem. Como os átomos são neutros, a contribuição mais importante para o potencial de interação é o momento de dipolo elétrico. O


 Figura 2.1: Alguns potenciais de interação do ^{88}Sr .

termo interação dipolo-dipolo vem justamente da interação do momento de dipolo elétrico do primeiro átomo com o momento de dipolo elétrico do segundo átomo. Apesar de existirem outros termos de interação (dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc.) consideramos apenas o termo dipolo-dipolo na análise dos potenciais assintóticos.

O hamiltoniano para o sistema dos dois átomos interagentes é

$$H = H_{0A} + H_{0B} + W_{dd},$$

onde H_{0A} e H_{0B} são as energias dos átomos A e B sem a interação e

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) \quad (2.1)$$

é o potencial de interação dipolo-dipolo [1], onde A e B denotam os átomos nos quais o operador X , Y ou Z atua e R é apenas um parâmetro que indica a separação interatômica. Como a energia de interação dos átomos é muito menor que a sua energia quando separados podemos utilizar a teoria de perturbação para determinar sua forma.

Na ausência da perturbação os auto-estados de H são

$$(H_{0A} + H_{0B}) |\varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B\rangle = (E_n + E_{n'}) |\varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B\rangle,$$

sendo E_n a energia do átomo isolado e $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ sua função de onda. O estado fundamental deste sistema é indicado por $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$ com energia $-2E_1$.

A primeira ordem de correção da energia é dada por

$$\varepsilon_1 = \langle \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle,$$

e, observando a Equação (2.1) vemos que esta expressão envolve produtos na forma

$$\langle \varphi_{1,0,0}^A | X_A | \varphi_{1,0,0}^A \rangle \langle \varphi_{1,0,0}^B | X_B | \varphi_{1,0,0}^B \rangle,$$

e similares, que se anulam devido a que os valores médios do operador posição são nulos para estados do tipo S , devido à sua simetria esférica.

Contudo o termo de segunda ordem

$$\varepsilon_2 = \sum'_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \frac{|\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle|^2}{-2E_1 - E_n - E_{n'}},$$

onde ' indica a soma sobre todos os estados diferentes do estado inicial $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$, não é nulo. Como W_{dd} é proporcional a $1/R^3$ o potencial de interação assume a forma

$$\varepsilon_2 = -\frac{C_6}{R^6},$$

sendo negativo devido ao fato dos denominadores de energia serem negativos.

A forma de interação entre um átomo em um estado S com outro em um estado P apresenta uma maior complexidade devido à degenerescência dos estados. Os átomos podem estar no estado $|S(1)P(2)\rangle$ ou $|S(2)P(1)\rangle$. Para obter o potencial de interação dipolo-dipolo entre eles, necessitamos utilizar a teoria de perturbação degenerada, que nos leva à equação secular

$$\begin{vmatrix} \langle 1 | W_{dd} | 1 \rangle - \varepsilon_1 & \langle 1 | W_{dd} | 2 \rangle \\ \langle 2 | W_{dd} | 1 \rangle & \langle 2 | W_{dd} | 2 \rangle - \varepsilon_1 \end{vmatrix} = 0,$$

onde $|1\rangle \equiv |S(1)P(2)\rangle$ e $|2\rangle \equiv |S(2)P(1)\rangle$. A solução do determinante, sem explicitar a operação sobre os estados, resulta em algo na forma

$$\varepsilon_1 = \pm \frac{C_3}{R^3},$$

onde C_3 é uma constante, pois os elementos não diagonais da matriz não são nulos. Para estes coeficientes utilizamos dados obtidos através da literatura [2] que descreve a região de pequena separação interatômica para obter uma extrapolação assintótica para estes potenciais.

Este é o momento adequado para explicar a natureza paramétrica de R em nossos cálculos para estes potenciais de interação. Em energias colisionais suficientemente baixas e grandes separações interatômicas, o movimento dos elétrons em torno do núcleo é muito mais rápido que o movimento nuclear; logo, os elétrons têm tempo suficiente para se reconfigurarem durante cada passo do movimento nuclear. Com isto, podemos dizer que o estado eletrônico dos átomos evolue adiabaticamente durante a colisão fria e consideramos o movimento eletrônico em separado do movimento nuclear. Nesta aproximação a separação internuclear R passa a atuar como um mero parâmetro do processo de colisão e não como uma variável dinâmica. Esta aproximação normalmente utilizada no estudo de colisões frias é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer [3].

2.2 Espectroscopia de fotoassociação

O experimento de espectroscopia de fotoassociação para átomos frios foi proposto inicialmente por Thorsheim, Weiner e Julienne [4]. Este processo ocorre quando o sistema atômico colidente, com energia cinética relativa E , absorve um fóton de energia $\hbar\omega$ e forma uma molécula devido à existência de um estado ligado molecular $|b\rangle$ de energia E_b . Um estado final $|p\rangle$, no qual o estado ligado $|b\rangle$ manifesta-se como uma ressonância que satisfaz $E_b = E + \hbar\omega$, pode então ser detectado. Variando o valor da frequência ω do laser de excitação, obtemos o espectro das posições de ressonância dos estados ligados. A natureza do estado $|p\rangle$ resulta de qualquer processo permitido para o sistema, como emissão espontânea ou ionização devido à absorção de um segundo fóton.

Este espectro tem uma resolução muito alta devido a que o alargamento causado pela energia cinética é da mesma ordem de magnitude da largura de linha natural da transição de aprisionamento.

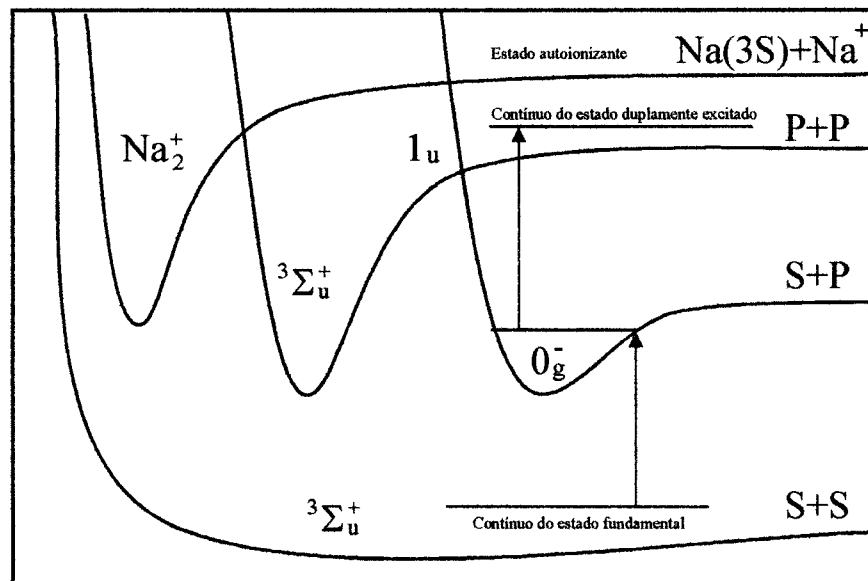


Figura 2.2: Esquema (fora de escala) do processo de fotoassociação e ionização do sódio.

Na Figura 2.2 temos, como exemplo, o esquema do processo de fotoassociação do sódio. Podemos observar a representação de algumas curvas de potencial para átomos de sódio para o experimento da Referência [5]. Neste esquema, um dos átomos do par de átomos de sódio colidentes, absorve um fóton e acessa um estado molecular ligado e excitado. Em seguida, a absorção de um segundo fóton leva o sistema ao estado duplamente excitado, o qual cruza o estado autoionizante. O estado resultante, $Na(3S) + Na^+$, é de fácil detecção experimental [6].

2.3 Modelo semi-analítico para fotoassociação

O modelo utilizado [7] apresenta um algoritmo sistemático para o tratamento de colisões binárias no regime frio na presença de um campo laser intenso, sintonizado para o vermelho da transição de aprisionamento. Através deste modelo podemos prever a forma de linha do espectro de fotoassociação e a modificação do comprimento de espalhamento para ressonâncias isoladas, isto é, para aquelas

em que a frequência de Rabi é muito menor que o espaçamento entre estados ligados adjacentes.

Este modelo, apesar de não levar em conta a estrutura fina e hiperfina, leva em consideração efeitos multicanais, de estados vestidos e os aspectos tridimensionais do problema. A inclusão da interação spin-órbita causa uma mudança qualitativa no tratamento das colisões frias e trataremos apenas a matriz potencial deste problema. Podemos perceber esta mudança observando que um átomo de sódio no estado 2S interagindo com outro no estado 2P , desprezando os spins, correlacionam-se com os estados moleculares de termos $^3\Sigma_g$ e $^3\Pi_g$, entre outros. O potencial $^3\Sigma_g$ é assintoticamente atrativo, enquanto o potencial $^3\Pi_g$ possui um comportamento assintoticamente repulsivo. Os estados pertencentes a estes termos do caso (a) de Hund [8] se acoplam através da interação spin-órbita produzindo um par de potenciais adiabáticos de simetria 0_g^- . Um destes potenciais sustenta estados ligados de extremo longo alcance, sendo que no caso do sódio o mínimo deste potencial encontra-se a 71 raios de Bohr. Em experimentos realizados em armadilhas magneto-ópticas é possível obter a resolução necessária para observar o espectro de fotoassociação para este potencial de longo alcance. Para distâncias mais curtas, da ordem de 20 raios de Bohr, quando a interação de troca, por exemplo, passa a ser importante, a magnitude da interação spin-órbita fica desprezível. Porém, devemos notar que para as colisões frias que abordaremos neste trabalho efeitos de longo alcance são mensuráveis e qualitativamente importantes. É óbvio que para temperaturas da ordem da **temperatura de resfriamento Doppler**, T_D , a estrutura fina de átomos alcalinos é assintoticamente importante. Para o rubídio, por exemplo, a separação entre os níveis $P_{3/2}$ e $P_{1/2}$ é da ordem de 240 cm^{-1} , o que corresponde a cerca de 350 K , que constitui um valor alto quando comparado com $T_D \approx 150\ \mu\text{K}$ para o rubídio. Devido a estes fatores, a inclusão da estrutura fina deve conduzir a uma descrição mais realista da colisão fria.

O primeiro item a ser levado em consideração neste modelo é a necessidade de incluir a emissão espontânea do estado ligado excitado. Para isto, foi adotado um

2.3. Modelo semi-analítico para fotoassociação

hamiltoniano não hermitiano, que, por consequência, não conserva a probabilidade. O problema é inicialmente formulado em termos da base não vestida pelo campo de fótons. Nesta formulação são incluídos todos os estados acoplados até a onda parcial d . Em seguida, o problema é reformulado em termos dos estados da base vestida assintótica através da diagonalização da matriz do operador potencial. Nesta base a matriz do hamiltoniano é assintoticamente diagonal e os estados vestidos apresentam a seguinte forma:

$$|D_1\rangle \equiv a_- |1\rangle + b_- |3\rangle, \quad (2.2a)$$

$$|D_2\rangle \equiv a_- |2\rangle + b_- |6\rangle, \quad (2.2b)$$

$$|D_3\rangle \equiv a_+ |1\rangle + b_+ |3\rangle, \quad (2.2c)$$

$$|D_4\rangle \equiv |4\rangle, \quad (2.2d)$$

$$|D_5\rangle \equiv |5\rangle, \quad (2.2e)$$

$$|D_6\rangle \equiv a_+ |2\rangle + b_+ |6\rangle, \quad (2.2f)$$

com

$$a_- \equiv \frac{\Omega}{\sqrt{|\zeta_-|^2 + \Omega^2}}, \quad b_- \equiv \frac{\zeta_-}{\sqrt{|\zeta_-|^2 + \Omega^2}}, \quad (2.3a)$$

$$a_+ \equiv -\frac{\Omega}{\Delta + i\gamma} \sqrt{\frac{\Delta^2 + \gamma^2}{|\zeta_+|^2 + \Omega^2}}, \quad b_+ \equiv -\frac{\zeta_+}{\Delta + i\gamma} \sqrt{\frac{\Delta^2 + \gamma^2}{|\zeta_+|^2 + \Omega^2}}, \quad (2.3b)$$

$$\zeta_{\pm} \equiv -\frac{(\Delta + i\gamma)}{2} \pm \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{|Z| + \text{Re}(Z)}{2}} - i\sqrt{\frac{|Z| - \text{Re}(Z)}{2}} \right], \quad (2.3c)$$

$$Z \equiv (\Delta + i\gamma)^2 + 4\Omega^2 = (\Delta^2 + 4\Omega^2 - \gamma^2) + 2i\gamma\Delta, \quad (2.3d)$$

sendo $|N\rangle$, com $N = 1, 2, \dots, 6$, a base não vestida acoplada. Nestas definições $\Omega = \sqrt{2}\Omega_A$ onde Ω_A é a frequência de Rabi atômica, γ a largura natural de linha e Δ o “detuning” para o vermelho. Para o estrôncio $\Omega_A/2\pi c \approx 1,82649 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ e $\gamma/2\pi = 32 \text{MHz}$. Maiores detalhes sobre a formulação e diagonalização do operador hamiltoniano estão na Ref. [7], iremos nos limitar a descrever o algoritmo para o cálculo das formas de linha e do comprimento do espalhamento.

Esta formulação nos leva a duas equações de Schrödinger matriciais acopladas, cuja solução numérica exata é utilizada na comparação com o modelo perturbativo:

$$\frac{d^2}{dR^2} G_{g\beta}(R) + \left[k^2 \mathbf{1}_2 - \frac{\mathbf{L}_{gg}^2}{\hbar^2 R^2} - U_{gg}(R) \right] G_{g\beta}(R) = U_{ge}(R) G_{e\beta}(R) \quad (2.4a)$$

$$\frac{d^2}{dR^2} G_{e\beta}(R) - \left[\kappa^2 \mathbf{1}_4 + s + \frac{\mathbf{L}_{ee}^2}{\hbar^2 R^2} + U_{ee}(R) \right] G_{e\beta}(R) = U_{eg}(R) G_{g\beta}(R) \quad (2.4b)$$

Nestas equações o índice e refere-se a estados excitados e o índice g indica estados do contínuo, $k^2 \equiv 2\mu E_k / \hbar^2 \equiv 2\mu (E - \hbar\zeta_-) / \hbar^2$, $\kappa^2 \equiv -2\mu [E_k + \text{Re}(\hbar\zeta_- - \hbar\zeta_+)] / \hbar^2$, $\mathbf{1}_2$ é a matriz identidade 2×2 , \mathbf{L}_{gg}^2 é a matriz 2×2 diagonal contendo a seqüência $(0, 6\hbar^2)$ ao longo de sua diagonal, $\mathbf{1}_4$ é a matriz identidade 4×4 , \mathbf{L}_{ee}^2 é a matriz 4×4 diagonal contendo a seqüência $(0, 6\hbar^2, 6\hbar^2, 6\hbar^2)$ ao longo de sua diagonal e as matrizes s e U_{xx} são

$$s \equiv -\frac{2\mu}{\hbar} \begin{bmatrix} i \text{Im}(\zeta_- - \zeta_+) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \text{Re}(\zeta_+) + \Delta + i\gamma + i \text{Im}(\zeta_-) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{Re}(\zeta_+) + \Delta + i\gamma + i \text{Im}(\zeta_-) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \text{Im}(\zeta_- - \zeta_+) \end{bmatrix},$$

$$U_{gg}(R) = \frac{2\mu}{\Gamma\hbar^2} \begin{bmatrix} a_- b_+ W_0^0(R) - a_+ b_- V_a(R) & 2\sqrt{5} a_+ b_- D(R) / 15 \\ 2\sqrt{5} a_+ b_- D(R) / 15 & a_- b_+ W_0^0(R) - a_+ b_- V_c(R) \end{bmatrix},$$

$$U_{ge}(R) = \frac{2\mu}{\Gamma\hbar^2} \begin{bmatrix} a_+ b_+ [W_0^0(R) - V_a(R)] & -a_+ D(R) / \sqrt{15} & -a_+ D(R) / \sqrt{15} & 2\sqrt{5} a_+ b_+ D(R) / 15 \\ 2\sqrt{5} a_+ b_+ D(R) / 15 & -a_+ \sqrt{3} D(R) / 21 & -a_+ \sqrt{3} D(R) / 21 & a_+ b_+ [W_0^0(R) - V_c(R)] \end{bmatrix},$$

$$U_{eg}(R) = \frac{2\mu}{\Gamma\hbar^2} \begin{bmatrix} -a_- b_- [W_0^0(R) - V_a(R)] & -2\sqrt{5} a_- b_- D(R) / 15 \\ b_- D(R) / \sqrt{15} & \sqrt{3} b_- D(R) / 21 \\ b_- D(R) / \sqrt{15} & \sqrt{3} b_- D(R) / 21 \\ -2\sqrt{5} a_- b_- D(R) / 15 & -a_- b_- [W_0^0(R) - V_c(R)] \end{bmatrix},$$

$$U_{ee}(R) = \frac{2\mu}{\Gamma\hbar^2} \begin{bmatrix} a_- b_+ V_a(R) - a_+ b_- W_0^0(R) & \frac{a_- D(R)}{\sqrt{15}} & \frac{a_- D(R)}{\sqrt{15}} & -\frac{2\sqrt{5} a_- b_+ D(R)}{15} \\ \frac{b_+ D(R)}{\sqrt{15}} & \Gamma V_b(R) & -\frac{2\Gamma D(R)}{7} & \frac{\sqrt{3} b_+ D(R)}{21} \\ \frac{b_+ D(R)}{\sqrt{15}} & -\frac{2\Gamma D(R)}{7} & \Gamma V_b(R) & \frac{\sqrt{3} b_+ D(R)}{21} \\ -\frac{2\sqrt{5} a_- b_+ D(R)}{15} & \frac{\sqrt{3} a_- D(R)}{21} & \frac{\sqrt{3} a_- D(R)}{21} & a_- b_+ V_c(R) - a_+ b_- W_0^0(R) \end{bmatrix},$$

onde

$$D(R) \equiv W_1^1(R) - W_0^1(R), \quad (2.5a)$$

$$V_a(R) \equiv \frac{2W_1^1(R) + W_0^1(R)}{3}, \quad (2.5b)$$

$$V_b(R) \equiv \frac{5W_1^1(R) + 2W_0^1(R)}{7}, \quad (2.5c)$$

$$V_c(R) \equiv \frac{10W_1^1(R) + 11W_0^1(R)}{21}, \quad (2.5d)$$

são combinações lineares dos potenciais de Born-Oppenheimer moleculares, sendo eles W_0^0 que corresponde ao potencial com simetria $^1\Sigma_g^+$, W_0^1 que corresponde ao de simetria $^1\Sigma_g^+$ e W_1^1 ao de simetria $^1\Pi_g$ (Fig. 1). Na montagem do problema escolhemos a energia assintótica de forma que tenha valor nulo para todos os potenciais e o hamiltoniano assintótico seja diagonal. As Equações (2.4) estão em uma forma apropriada para aplicarmos as condições de contorno de espalhamento, devido a que $U_{gg}(R)$, $U_{ee}(R)$, $U_{ge}(R)$, e $U_{eg}(R)$ se anulam assintoticamente e produzem soluções fisicamente aceitáveis para a matriz $G_{e\beta}(R)$. Quando R tende para R_∞ , segue-se da Equação (2.4a) que a forma assintótica $G_{g\beta}(R)$ pode ser escrita como [9]

$$G_{\alpha,\beta}(R) \approx i\sqrt{\frac{\mu}{2\pi\hbar^2k}} \left\{ \delta_{\alpha,\beta} \exp\left[-i\left(kR - \frac{\pi l_\beta}{2}\right)\right] - S_{\alpha,\beta} \exp\left[i\left(kR - \frac{\pi l_\alpha}{2}\right)\right] \right\}, \quad (2.6)$$

onde $\alpha, \beta = 1, 2$, $l_1 \equiv 0$ (onda s) and $l_2 \equiv 2$ (onda d), e $S_{\alpha,\beta}$ são os elementos da matriz de espalhamento. Agora o significado do índice β é claro, ou seja, $\beta = 1$ corresponde a uma onda s no canal de entrada, enquanto $\beta = 2$ corresponde à onda d . De forma semelhante podemos notar que o índice α corresponde à uma onda s ou d no canal de saída. A solução do problema, até segunda ordem em $\Omega/|\Delta|$, em termos da matriz S resulta em

$$s_{1,1} = \left\{ 1 - \frac{2\pi i\Omega^2}{(\Delta + i\gamma)^2} \left[\frac{[Q_{r,3,1}]^2}{3[(E_k - \hbar\Delta_r) + i\hbar\gamma]} - P_a \right] \right\} \exp[2i\eta_1], \quad (2.7a)$$

$$s_{1,2} = s_{2,1} = \frac{4\pi i\Omega^2}{3\sqrt{5}(\Delta + i\gamma)^2} \left[P_D - \frac{Q_{r,3,1}Q_{r,3,2}}{(E_k - \hbar\Delta_r) + i\hbar\gamma} \right] \exp[i(\eta_1 + \eta_2)], \quad (2.7b)$$

$$s_{2,2} = \left\{ 1 - \frac{2\pi i\Omega^2}{(\Delta + i\gamma)^2} \left[\frac{4[Q_{r,3,2}]^2}{15[(E_k - \hbar\Delta_r) + i\hbar\gamma]} - P_c \right] \right\} \exp[2i\eta_2], \quad (2.7c)$$

onde nós definimos

$$Q_{r,3,\alpha} \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k\hbar^2}} \int_0^{R_\infty} G_\alpha^0(R) [W_0^1(R) - W_0^0(R)] \phi_{r,3}(R) dR, \quad (2.8a)$$

$$P_a \equiv \frac{2\mu}{\pi k\hbar^2} \int_0^{R_\infty} G_1^0(R) [W_0^0(R) - V_a(R)] G_1^0(R) dR, \quad (2.8b)$$

$$P_D \equiv \frac{2\mu}{\pi k\hbar^2} \int_0^{R_\infty} G_1^0(R) [W_1^1(R) - W_0^1(R)] G_2^0(R) dR, \quad (2.8c)$$

$$P_c \equiv \frac{2\mu}{\pi k\hbar^2} \int_0^{R_\infty} G_2^0(R) [W_0^0(R) - V_c(R)] G_2^0(R) dR, \quad (2.8d)$$

$$\epsilon \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^{R_\infty} \phi_{r,3}(R) \frac{1}{R^2} \phi_{r,3}(R) dR, \quad (2.8e)$$

$$E_r \equiv \frac{\hbar^2 \kappa_{r,3}^2}{2\mu}, \text{ e } \hbar\Delta_r \equiv -\hbar\Delta - E_r + 4\epsilon, \quad (2.8f)$$

2.3. Modelo semi-analítico para fotoassociação

onde $\alpha = 1, 2$ em $G_\alpha^0(R)$ indica as funções de onda do contínuo com $l = 0$ e $l = 2$, respectivamente, e $\phi_{r,3}(R)$ refere-se à função de onda do estado ligado. Os elementos da matriz S nos fornecem importantes informações sobre as formas de linha de fotoassociação e a modificação do comprimento de espalhamento. No caso em que $\gamma = 0$, a teoria é hermitiana e a matriz S é unitária, logo $S^\dagger = S^{-1}$, e a probabilidade total é conservada. No caso em que $\gamma \neq 0$, a probabilidade total não é conservada e a perda é proporcional ao fluxo de probabilidade devido à emissão espontânea do estado ligado. A taxa de perda da probabilidade total é proporcional à forma de linha de fotoassociação. Obtemos a forma de linha para a onda s através da atribuição de $\Xi_s \equiv 1 - |S_{1,1}|^2 - |S_{1,2}|^2$ e para a onda d fazendo $\Xi_d \equiv 1 - |S_{2,2}|^2 - |S_{1,2}|^2$. Utilizando as Equações (2.7) temos, para até a segunda ordem em $\Omega/|\Delta|$,

$$\Xi_s \approx \frac{8\pi\gamma\Omega^2}{(\Delta^2 + \gamma^2)^2} \left[\frac{[Q_{r,3,1}]^2 [2\Delta(E_k - \hbar\Delta_r) + \hbar(\Delta^2 - \gamma^2)]}{6[(E_k - \hbar\Delta_r)^2 + (\hbar\gamma)^2]} - P_a\Delta \right], \quad (2.9a)$$

$$\Xi_d \approx \frac{8\pi\gamma\Omega^2}{(\Delta^2 + \gamma^2)^2} \left[\frac{2[Q_{r,3,2}]^2 [2\Delta(E_k - \hbar\Delta_r) + \hbar(\Delta^2 - \gamma^2)]}{15[(E_k - \hbar\Delta_r)^2 + (\hbar\gamma)^2]} - P_c\Delta \right]. \quad (2.9b)$$

As formas de linha são assimétricas e necessitamos conhecer as integrais das Equações (2.8) para obter seus valores. Iremos calcular os valores para $[Q_{r,3,1}]^2$, P_a , $[Q_{r,3,2}]^2$, P_c e ϵ numericamente e comparar esta teoria com um cálculo numérico das equações acopladas, procurando verificar a precisão da abordagem semi-analítica.

Para baixas energias cinéticas assintóticas, a contribuição dominante para o processo de colisão origina-se apenas da contribuição da onda s e podemos mostrar que neste caso o deslocamento de fase é $\eta_1 \approx -kA_0$, onde A_0 é um parâmetro independente da energia chamado **comprimento de espalhamento**. Com a presença do campo do laser, o comprimento de espalhamento modifica-se de acordo com a Equação (2.7a) e, supondo que $S_{1,1} \equiv \exp[-2ikA] \approx 1 - 2ikA$, podemos obter

$$A \approx A_0 + \frac{\pi\Omega^2}{k(\Delta^2 + \gamma^2)^2} \left[\frac{[Q_{r,3,1}]^2 [(\Delta^2 - \gamma^2)(E_k - \hbar\Delta_r) - 2\hbar\Delta\gamma^2]}{3[(E_k - \hbar\Delta_r)^2 + (\hbar\gamma)^2]} - (\Delta^2 - \gamma^2)P_a \right] \\ - \frac{2i\pi\gamma\Omega^2}{k(\Delta^2 + \gamma^2)^2} \left[\frac{[Q_{r,3,1}]^2 [2\Delta(E_k - \hbar\Delta_r) + \hbar(\Delta^2 - \gamma^2)]}{6[(E_k - \hbar\Delta_r)^2 + (\hbar\gamma)^2]} - P_a\Delta \right], \quad (2.10)$$

2.3. Modelo semi-analítico para fotoassociação

onde A é o comprimento de espalhamento modificado. Devemos notar que o comprimento de espalhamento torna-se um número complexo; isto devido à presença de uma ressonância com o estado ligado instável. Como esperado, quando $\gamma = 0$, a parte imaginária se anula.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Diu, F. Laloë e C. Cohen-Tannoudji, “Quantum Mechanics”, vol. 2, John Wiley & Sons, New York, p. 1133 (1977).
- [2] N. Boutassetta, A. R. Allouche e M. Aubert-Frécon, Phys. Rev. A. **53**, 3845 (1996).
- [3] I. N. Levine, “Quantum Chemistry”, 4^a ed., Ed. Prentice Hall, London, 1991, p 342.
- [4] H. R. Thorshein, J. Weiner e P. S. Jullienne, Phys. Rev. Lett. **58**, 2420 (1987).
- [5] L. P. Ratliff, M. E. Wagshul, P. D. Lett, S. L. Rolston e W. D. Phillips, J. Chem. Phys. **101**, 2638 (1994).
- [6] J. Weiner, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 2270 (1989).
- [7] R. Napolitano, Phys. Rev. A. **57**, 1164 (1998).
- [8] G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1 - Spectra of Diatomic Molecules”, 2^aed., Van Nostrand, Malabar, 1989
- [9] F. H. Mies, Phys. Rev. A **7**, 942 (1973); F. H. Mies, Mol. Phys. **41**, 953 (1980); F. H. Mies, *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol. **6B**, p. 127, edited by D. Henderson, Academic Press, New York, 1981.

Capítulo 3

Métodos numéricos

3.1 Numerov renormalizado unidimensional

Para testar a validade do modelo semi-analítico precisamos obter as funções de onda de estados ligados do potencial excitado atrativo para determinados “detunings”. Para isto, desenvolvemos um programa integrador baseado no método de Numerov renormalizado [1, 2]. Este método permite encontrar os autovalores e as autofunções para equações do tipo

$$\left[A(x) \frac{d^2}{dx^2} + B(x) \frac{d}{dx} \right] \psi(x) = [V(x) - E] \psi(x) \quad (3.1)$$

para condições de contorno do tipo Dirichlet ou Neumann.

Para o nosso problema estamos apenas interessados na equação em que $B(x) = 0$. Sendo assim, podemos reescrever a equação de Schrödinger unidimensional, Equação (3.1), na forma

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + Q(x) \right] \psi(x) = 0, \quad (3.2)$$

com

$$Q(x) = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(x)], \quad (3.3)$$

onde μ é a massa reduzida, E a energia do estado e $V(x)$ o potencial.

3.1.1 Estados ligados

As funções de onda aceitáveis como soluções para estados ligados devem possuir a sua primeira derivada contínua e com a condição de contorno de decaírem

3.1. Numerov renormalizado unidimensional

exponencialmente após penetrarem na região classicamente proibida do potencial. Para este caso em particular temos o potencial

$$V(x) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu x^2} + \tilde{V}(x)$$

onde $\tilde{V}(x)$ é o potencial do primeiro estado excitado eletrônico do estrôncio, que é assintoticamente atrativo e $V(x \rightarrow \infty) = 0^-$. Sabemos que $V(0) = \infty$ devido a que $\tilde{V}(0) = \infty$ e com isto a condição de contorno à esquerda a ser satisfeita é que $\psi(0) = 0$. Para a condição de contorno à direita sabemos que $V(\infty) = 0$ devido a $\tilde{V}(\infty) = 0$ e, como as energias dos estados ligados são negativas, segue que $\psi(\infty) = 0$. Em verdade, na prática, podemos limitar a grade entre 4 e 200 raios de Bohr, pois para estes limites as funções de onda do estado ligado penetram o suficiente na região classicamente proibida para se anularem.

As autofunções obtidas para os estados ligados da Equação (3.2) possuem algumas propriedades úteis para o nosso problema [3]. Os níveis de energia destas autofunções não são degenerados e seus autovalores encontram-se organizados em ordem crescente, com a autofunção $\psi_n(x)$ correspondendo ao autovalor E_n que possui n nós.

O método de Numerov é baseado em uma relação de recorrência de três termos,

$$(1 - T_{n+1})\psi_{n+1} - [2 + 10T_n]\psi_n + [1 - T_{n-1}]\psi_{n-1} = 0, \quad (3.4)$$

onde

$$\psi_n \equiv \psi(x_n) \quad (3.5)$$

e

$$T_n = -\frac{h^2}{12}Q(x_n). \quad (3.6)$$

Na Equação (3.6), h é o espaço entre dois pontos da grade de $Q(x)$. O método de Numerov renormalizado é deduzido da Equação (3.4) através de duas transformações. Na primeira delas definimos

$$F_n = [1 - T_n]\psi_n \quad (3.7)$$

3.1. Numerov renormalizado unidimensional

e substituímos na Equação (3.4). Esta substituição conduz à relação de recorrência

$$F_{n+1} - U_n F_n + F_{n-1} = 0, \quad (3.8)$$

onde

$$U_n = (1 - T_n)^{-1} (2 + 10T_n). \quad (3.9)$$

Na próxima transformação levamos a relação de recorrência de três pontos a uma de dois pontos definindo

$$R_n = \frac{F_{n+1}}{F_n} \quad (3.10)$$

e substituindo na Equação (3.8). Com isto obtemos uma relação de recorrência na forma

$$R_n = U_n - R_{n-1}^{-1}. \quad (3.11)$$

Observando a Equação (3.11) vemos que R_n pode ser expressa através de uma fração continuada, ou seja,

$$R_n = U_n - \frac{1}{U_{n-1} - \frac{1}{U_{n-2} - \dots}}. \quad (3.12)$$

A grande vantagem em definir a Equação (3.10) é que seu valor não cresce exponencialmente dentro das regiões classicamente proibidas, evitando a ocorrência de “overflows” ou “underflows” durante o processamento numérico. Podemos, então, iterar a Equação (3.11) a partir do ponto inicial que, em nosso problema, satisfaz as condições $\psi_0 = 0$ e $\psi_1 \neq 0$. Nestas condições temos $R_0 = \infty$, mas no programa em FORTRAN utilizamos $R_0 = 1,67 \times 10^{200}$, por este ser o maior valor possível em dupla precisão. Em consequência disto, temos $R_1 = U_1$.

A Equação (3.11) pode ser iterada na ordem reversa, isto é, na ordem decrescente em n . Para tal é mais conveniente redefinir a Equação (3.10) como

$$\tilde{R}_n = \frac{F_{n-1}}{F_n}, \quad (3.13)$$

o que nos leva à relação de recorrência

$$\tilde{R}_n = U_n - \frac{1}{\tilde{R}_{n+1}}. \quad (3.14)$$

3.1. Numerov renormalizado unidimensional

De forma análoga à Equação (3.11), podemos iterar a Equação (3.14) a partir do ponto final que satisfaz as condições $\psi_N = 0$ e $\psi_{N-1} \neq 0$. Nestas condições $\tilde{R}_N = \infty$ e novamente utilizamos $\tilde{R}_N = 1,67 \times 10^{200}$ e $\tilde{R}_{N-1} = U_{N-1}$.

Em nossa busca pelas soluções da equação diferencial, necessitamos conhecer as funções de onda. Utilizando as Equações (3.7) e (3.10) podemos expressar o valor da função de onda nos pontos da grade nas formas

$$\psi_{n+1} = N \frac{R_n}{1 - T_{n+1}}, \quad (3.15a)$$

$$\psi_n = N \frac{1}{1 - T_n}, \quad (3.15b)$$

$$\psi_{n-1} = N \frac{R_{n-1}}{1 - T_{n-1}}, \quad (3.15c)$$

onde N é a constante de normalização da função de onda.

Como explicamos abaixo, para encontrar os autovalores teremos de calcular a derivada da função de onda,

$$\frac{d}{dx}\psi(x_n) = \frac{1}{h} \left[\left(\frac{1}{2} - T_{n+1} \right) \psi_{n+1} - \left(\frac{1}{2} - T_{n-1} \right) \psi_{n-1} \right], \quad (3.16)$$

e sua derivada logarítmica, que é definida como

$$y(x) = \frac{1}{\psi(x)} \frac{d}{dx}\psi(x).$$

Substituindo as Equações (3.15a) e (3.15c) na Equação (3.16) podemos calcular o valor da derivada no ponto x_n da grade. Em seguida dividimos este resultado pela Equação (3.15b) e obtemos o valor para a derivada logarítmica na propagação em n crescente,

$$y_l(x_n) = \frac{1}{h} \left(A_{n-1} R_n - \frac{A_{n-1}}{R_{n-1}} \right) (1 - T_n), \quad (3.17)$$

onde

$$A_n = \frac{\frac{1}{2} - T_n}{1 - T_n}. \quad (3.18)$$

De forma similar podemos calcular a derivada logarítmica para a propagação inversa, ou seja,

$$y_r(x_n) = \frac{1}{h} \left(\frac{A_{n+1}}{\tilde{R}_{n+1}} - A_{n-1} \tilde{R}_n \right) (1 - T_n). \quad (3.19)$$

Com estas definições podemos encontrar a solução para o nosso problema de autovalores e autofunções. Para uma determinada energia E e um ponto final x_N podemos, através da Equação (3.14), iterar de forma reversa até que a condição em que $\tilde{R}_n \leq 1$ aconteça. Este ponto, denominado x_M , é definido como sendo o ponto de encontro entre a iteração inversa e a iteração normal. Aproximadamente em torno deste ponto a primeira derivada da autofunção é zero. Após a determinação de x_M a iteração normal é executada entre x_0 e x_M . Durante esta iteração contamos o número de nós da função de onda. Para isto basta contar as vezes em que a condição $R_n < 0$ ocorre no intervalo $1 \leq n \leq M - 1$.

Em seguida calculamos o valor da derivada logarítmica à esquerda (Equação (3.17)) e à direita (Equação (3.19)) no ponto de encontro x_M . A função

$$D(E) = h [y_r(x_M) - y_l(x_M)] \quad (3.20)$$

é utilizada na análise do autovalor, sendo nula quando a energia E é igual a um autovalor. A energia E é definida como sendo

$$E = \frac{E_H + E_L}{2}, \quad (3.21)$$

onde E_H e E_L são os limites superior e inferior de um intervalo para o qual suspeitamos que exista um autovalor de energia do sistema. No caso em que $D(E) < 0$ a energia E está abaixo do autovalor procurado e no caso em que $D(E) > 0$ o valor da energia encontra-se acima do autovalor. No primeiro caso incrementamos o valor de E_L e no segundo reduzimos o valor E_H e repetimos o procedimento até a condição de convergência. Após atingir o valor ótimo de $D(E)$ calculamos a função de onda para toda a grade e a normalizamos. Com isto, finalmente, temos a solução para o estado ligado desejado.

3.1.2 Estados do contínuo

Para o cálculo da função de onda do contínuo foi desenvolvido um programa que utiliza apenas a propagação normal do método de Numerov renormalizado, com a energia de colisão dada pela expressão

$$E = \frac{3}{2} k_B T,$$

3.1. Numerov renormalizado unidimensional

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura dos dois átomos durante a colisão. Iteramos a Equação (3.11) a partir de um ponto dentro da região classicamente proibida até 40.000 raios de Bohr de separação interatômica, para que o número de pontos facilite o cálculo do “phase-shift”. Em seguida calculamos a função de onda utilizando a Equação (3.15b) e a normalizamos de acordo com o padrão adotado na teoria, ou seja normalizamos assintoticamente para a 1 e multiplicamos pela norma N na forma

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{\pi k}, \\ k &= \sqrt{E\beta}, \\ \beta &= \frac{\hbar^2}{2\mu}. \end{aligned}$$

Devido à monotonicidade da função de onda em certas regiões, introduzimos um processo de duplicação de passo visando manter o número de pontos dentro dos 32000 previstos no programa, devido ao limite das variáveis inteiras utilizadas. Para duplicar o passo, interrompemos o cálculo em um ponto N desejado e calculamos a função de onda do início da grade até este ponto. Em seguida duplicamos o passo e recalculamos a iteração segundo o algoritmo:

$$\begin{aligned} h &= 2h_{antigo}, \\ T_{N-2} &= \frac{h^2}{12} Q_{N-2}, \\ R_{N-2} &= \frac{(1 - T_N) \psi_N}{(1 - T_{N-2}) \psi_{N-2}}, \\ T_N &= \frac{h^2}{12} Q_N, \\ U_N &= \frac{2 + 10T_N}{1 - T_N}, \\ R_N &= U_N - \frac{1}{R_{N-2}}. \end{aligned}$$

Estes valores passam a ser os iniciais da nova grade com o passo duplicado. O retorno no passo e o recálculo garantem a continuidade da função de onda no ponto onde o passo foi duplicado. Este método é bem mais simples que o utilizado para a função de onda do estado ligado, pois temos apenas duas condições iniciais dentro da região classicamente proibida à direita e a propagação é no sentido positivo do raio.

Na Figuras 3.1 e 3.2 temos dois exemplos de funções de onda obtidos com estes programas, no caso da Figura 3.2 vemos apenas a parte irregular da função, pois a parte assintótica é apenas um seno. A grade utilizada foi de 32.000 pontos em ambos os casos, permitindo uma adequada descrição da forma destas funções de onda. A precisão obtida garante uma melhor convergência durante o processo de integração das Equações (2.8) minimizando o erro acumulado.

3.2 Numerov renormalizado multidimensional

A solução numérica multicanal das colisões necessita de uma generalização do método de Numerov renormalizado para canais acoplados [4]. Esta generalização envolve a reformulação do método de Numerov renormalizado em uma forma matricial. Com isto a equação diferencial passa a ser definida como

$$\left[\mathbf{I} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{Q}(x) \right] \Psi(x) = 0, \quad (3.22)$$

com

$$\mathbf{Q}(x) = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E\mathbf{I} - \mathbf{V}(x)], \quad (3.23)$$

onde o negrito indica as matrizes e \mathbf{I} é a matriz identidade. A fórmula básica para esta extensão é a relação de recorrência de três termos

$$[\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n+1}] \Psi_{n+1} - [2\mathbf{I} + 10\mathbf{T}_n] \Psi_n + [\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n-1}] \Psi_{n-1} = 0, \quad (3.24)$$

onde temos $\Psi_n \equiv \Psi(x_n)$ e

$$\mathbf{T}_n = -\frac{h^2}{12} \mathbf{Q}(x). \quad (3.25)$$

Nesta última relação h é o espaçamento entre os $N + 1$ pontos da grade, x_0, x_1, \dots, x_N , e a matrix quadrada $\mathbf{Q}(x)$ é definida pela Equação (3.23). A forma renormalizada do Numerov pode ser deduzida da Equação (3.24) fazendo-se duas transformações. Primeiro definimos a matriz

$$\mathbf{F}_n = [\mathbf{I} - \mathbf{T}_n] \Psi_n \quad (3.26)$$

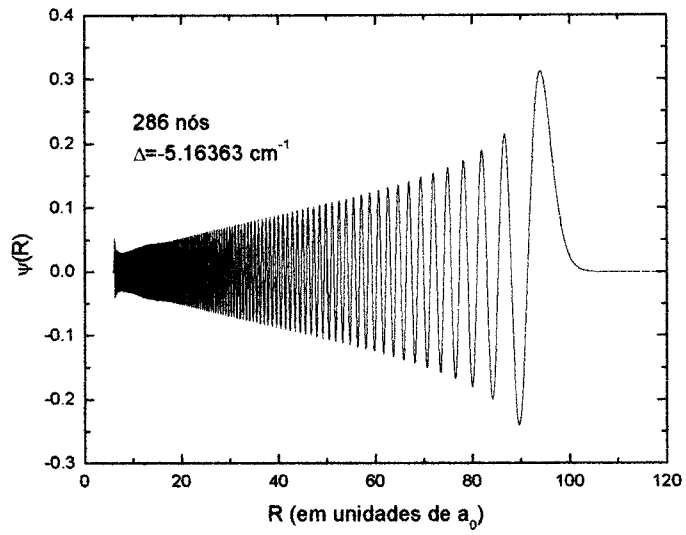


Figura 3.1: Função de onda do estado ligado do potencial excitado atrativo do ^{88}Sr ($^1\Sigma_u^+$).

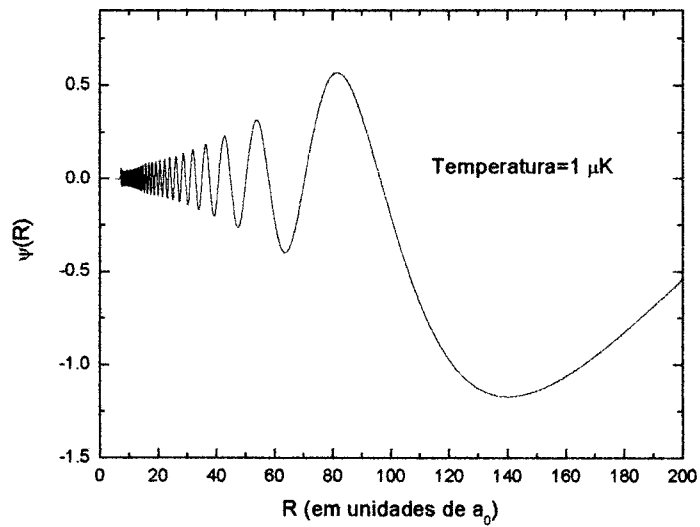


Figura 3.2: Função de onda do contínuo para o potencial fundamental do ^{88}Sr ($^1\Sigma_g^+$).

3.2. Numerov renormalizado multidimensional

e substituímos na Equação (3.24). Isto nos leva à fórmula de recorrência

$$\mathbf{F}_{n+1} - \mathbf{U}_n \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_{n-1} = 0, \quad (3.27)$$

onde

$$\mathbf{U}_n = [\mathbf{I} - \mathbf{T}_n]^{-1} [2\mathbf{I} + 10\mathbf{T}_n]. \quad (3.28)$$

O próximo passo é definir a matriz razão como

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{F}_{n+1} \mathbf{F}_n^{-1} \quad (3.29)$$

e substituindo esta matriz na Equação (3.27) obtemos a relação de recorrência final para o Numerov matricial renormalizado

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{U}_n - \mathbf{R}_{n-1}^{-1}. \quad (3.30)$$

A Expressão (3.30) é o núcleo propagador do Numerov renormalizado matricial como dado em [4]. Para duplicação de passo precisamos de um método não presente no artigo citado. Necessitamos recalcular um novo \mathbf{R}_n com $h \rightarrow 2h$ no ponto escolhido e voltar a propagar o algoritmo a partir deste utilizando estas mesmas relações, mas com o passo duplicado. Para isto multiplicamos a Equação (3.30) à direita por \mathbf{R}_{n-1} obtendo

$$\mathbf{R}_n \mathbf{R}_{n-1} = \mathbf{U}_n \mathbf{R}_{n-1} - \mathbf{I}.$$

Utilizando as equações (3.25,3.26,3.29) podemos escrever esta expressão como

$$\mathbf{F}_{n+1} \mathbf{F}_n^{-1} \mathbf{F}_n \mathbf{F}_{n-1}^{-1} = \left[\mathbf{I} - \frac{h^2}{12} \mathbf{Q}_{n+1} \right] \Psi_{n+1} \Psi_{n-1}^{-1} \left[\mathbf{I} - \frac{h^2}{12} \mathbf{Q}_{n-1} \right]^{-1} = \tilde{\mathbf{R}}_n.$$

Com isto podemos escrever a expressão para a matriz razão com o passo duplicado na forma

$$\mathbf{R}_n(2h) = \left[\mathbf{I} - \frac{(2h)^2}{12} \mathbf{Q}_{n+1} \right] \left[\mathbf{I} - \frac{h^2}{12} \mathbf{Q}_{n+1} \right]^{-1} \tilde{\mathbf{R}}_n \left[\mathbf{I} - \frac{h^2}{12} \mathbf{Q}_{n-1} \right] \left[\mathbf{I} - \frac{(2h)^2}{12} \mathbf{Q}_{n-1} \right]^{-1}$$

e, como $\mathbf{R}_n(2h)$ contém $\mathbf{F}_{n+1}(2h) \mathbf{F}_{n-1}^{-1}(2h)$, ele é definido como sendo \mathbf{R}_{n-1} para a nova grade duplicada. Escolhido um ponto na grade para a duplicação, basta executar este algoritmo e voltar a propagar a partir de x_{n-1} , com o passo dobrado.

3.2. Numerov renormalizado multidimensional

A maior dificuldade enfrentada foi determinar um critério para a escolha automática do ponto onde duplicar o passo. No caso unidimensional podíamos observar a forma do ψ e escolher o ponto baseado em sua oscilação mas, neste caso, além de \mathbf{R} ser de natureza matricial, não temos a forma de onda para nos orientar. A nossa idéia foi calcular

$$\Delta = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-2}$$

e analisar cada um dos elementos de Δ procurando o seu valor máximo em módulo e, caso este valor fosse inferior a 1×10^{-3} , nosso critério de precisão, o sistema duplicaria o passo no ponto x_n . Com isto garantimos que a diferença entre as duas matrizes \mathbf{R} separadas por $2h$ esteja abaixo das condições que tornam o erro propagado inaceitável.

Finalmente, a matriz S é calculada em termos da matriz de reação, que no método de Numerov renormalizado tem a forma

$$\mathbf{K} = -[\mathbf{R}_N \mathbf{n}(x_N) - \mathbf{n}(x_{N-1})]^{-1} [\mathbf{R}_N \mathbf{j}(x_N) - \mathbf{j}(x_{N-1})], \quad (3.31)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(x_n) &= (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n) J(x_n) \\ \mathbf{n}(x_n) &= (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n) N(x_n) \end{aligned}$$

e $J(x_n)$ e $N(x_n)$ são as funções de Riccati-Bessel (Ref. [5]). A matriz \mathbf{S} está relacionada com a matriz \mathbf{K} [6] na seguinte forma:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1} (\mathbf{I} - i\mathbf{K}). \quad (3.32)$$

Com estas equações e o valor de \mathbf{R}_N assintótico podemos calcular os elementos da matriz \mathbf{S} e, com isto, obter a forma de linha do espectro de fotoassociação do estrôncio.

Referências Bibliográficas

- [1] B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **67**, 4086 (1977).
- [2] K. Davie e R. Wallace, Comp. Phys. Comm. **51**, 217 (1988).
- [3] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, “Quantum Mechanics”, Pergamon Press, New York, 1972.
- [4] B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **69**, 4678 (1978).
- [5] F. Calogero, “Variable Phase Approach to Potencial Scattering”, Academic Press, New York, 1967.
- [6] B. R. Johnson, J. Comp. Phys. **13**, 445 (1973).

Capítulo 4

Testando a teoria semi-analítica

4.1 Formas de linha do ^{88}Sr

O primeiro passo para obter os valores de $[Q_{r,3,1}]^2$, P_a , $[Q_{r,3,2}]^2$, P_c e ϵ (Equações (2.8)) numericamente envolve determinar as funções de onda do contínuo $G_\alpha^0(R)$ e as funções de onda do estado ligado $\phi_{r,3}(R)$. Inicialmente reconstruímos numericamente o formato do potencial do estrôncio, Figura 2.1, utilizando “splines” para os pontos obtidos na literatura [1] dentro da região entre 5,5 e 18 raios de Bohr. Além da região central dos potenciais, utilizamos os coeficientes C_6 e C_3 para extrapolar os potenciais assintóticos e, a partir dos primeiros pontos do potencial, obtemos uma extrapolação linear para o potencial entre a origem e 5,5 raios de Bohr. Inicialmente pretendíamos também reconstruir os potenciais do cálcio [2], mas a inexistência de dados confiáveis para os potenciais excitados frustrou nossas expectativas.

No primeiro procedimento, com as funções que constroem o potencial, podemos obter as funções de onda para o estado ligado utilizando o método de Numerov renormalizado descrito na seção anterior. O programa que implementa este método nos permite escolher os limites da região de “detuning” a ser explorada e obter os autovalores e autofunções para todos os estados ligados desta região, conforme visto na Figura 3.1.

Em seguida utilizamos o programa baseado no Numerov renormalizado assintótico para calcular as funções de onda do contínuo para ondas parciais com $l = 0$ e $l = 2$. Este programa gera a função de onda para uma dada energia

de colisão, indo da região classicamente proibida até a posição onde o potencial fundamental vai a zero. Na Figura 3.2 encontramos um exemplo da função de onda do contínuo para o estrôncio.

Ao final, para um determinado estado ligado podemos calcular os valores de $[Q_{r,3,1}]^2$, P_a , $[Q_{r,3,2}]^2$, P_c e ϵ através das Equações (2.8), utilizando para isto a rotina padrão **DQDAG** da biblioteca **IMSL**. Esta rotina integra uma função usando um esquema globalmente adaptativo baseado nas regras de Gauss-Kronrod. Este valores são então transferidos a um programa em **MAPLE 6** contendo as Equações (2.9), onde obtemos os gráficos das formas de linha. Com isto, temos arquivos com os pontos das previsões da teoria semi-analítica para as formas de linha da onda s e onda d . Cada arquivo contendo uma forma de linha possui uma grade de 50 pontos da probabilidade de transição em função do “detuning”.

No próximo procedimento utilizamos o programa do método de Numerov renormalizado matricial e calculamos os elementos da matriz S para cada ponto da grade do “detuning” obtido na teoria semi-analítica. Isto é feito através da propagação da solução da equação matricial de Schrödinger acoplada (2.4), da região classicamente proibida até 40.000 raios de Bohr, sendo que para tal distância a matriz potencial torna-se diagonal. Os elementos da matriz S são utilizados na obtenção da forma de linha para a onda s através da atribuição de $\Xi_s \equiv 1 - |S_{1,1}|^2 - |S_{1,2}|^2$, e para a onda d fazendo $\Xi_d \equiv 1 - |S_{2,2}|^2 - |S_{1,2}|^2$.

Estes procedimentos nos fornecem as formas de linha para colisões a uma determinada temperatura, uma certa intensidade do laser e uma região de “detuning”, tanto para a teoria semi-analítica como para o cálculo numérico exato. O método semi-analítico nos permite variar a intensidade do laser sem necessitar de recálculo das funções de onda, bastando alterarmos um parâmetro no programa em **MAPLE 6** para que isto ocorra. Para o cálculo numérico exato isto não é verdade; a variação da intensidade do laser nos obriga a recalculamos toda a forma de linha.

A implementação deste método de Numerov renormalizado matricial necessitou de três grandes blocos de programação. O primeiro deles reconstrói os três

potenciais do estrôncio da Figura 2.1 utilizando os pontos conhecidos calculados e calcula a extrapolação à esquerda e à direita. Para reconstruir o potencial entre os pontos conhecidos foi utilizado o método de “spline” e para a extrapolação à direita calculamos os coeficientes C_6 e C_3 utilizados nas expressões assintóticas dos potenciais como discutido anteriormente. O segundo bloco é constituído de funções que retornam a matriz complexa do potencial para uma dada separação interatômica. A matriz potencial é complexa devido à necessidade de se introduzir uma parte imaginária no potencial excitado para simular a emissão espontânea [3]. Esta matriz, como visto na teoria do modelo semi-analítico, envolve combinações dos três potenciais além de diversas outras constantes e variáveis. Por último, o terceiro bloco é o corpo principal do programa e é responsável pela propagação do método de Numerov renormalizado matricial, pelo acesso às funções de inversão e multiplicação das matrizes e pelo cálculo e armazenamento em disco dos elementos da matriz \mathbf{S} .

Para a implementação da matrix potencial necessitamos conhecer seus elementos de matriz conforme estipulado pela teoria do Capítulo 2. Como descrito no modelo semi-analítico, o problema da colisão é formulado inicialmente na base de estados não vestidos, no referencial fixo no espaço,

$$|j, m_j\rangle |l, m_l\rangle ,$$

onde j é momentum angular orbital eletrônico do sistema assintótico de dois átomos, m_j é sua projeção ao longo do eixo z , fixo no espaço. Se ambos os átomos estão no estado fundamental S , temos $j = 0$; caso um deles encontre-se no primeiro estado excitado P e o outro no estado fundamental S , temos $j = 1$. Como dois átomos separados podem colidir com diferentes parâmetros de impacto, descrevemos o estado rotacional destes átomos em processo de colisão introduzindo as funções harmônicas esféricas

$$|l, m_l\rangle = Y_l^m(\theta, \varphi) ,$$

onde $l = 0, 2, 4, \dots$ para bósons [4]. Os ângulos θ e φ descrevem a orientação do eixo interatômico em relação ao referencial fixo no espaço. Como os potenciais

quase-moleculares da literatura são os potenciais de Born-Oppenheimer, fixos no eixo interatômico, é necessário transformar os estados do referencial fixo no espaço $\{|j, m_j\rangle |l, m_l\rangle\}$, para a base molecular de Born-Oppenheimer, $\{|j, \Lambda, J, M_J\rangle\}$. Esta relação entre bases é dada por

$$|j, m_j\rangle |l, m_l\rangle = \sum_{J=|j-l|}^{j+l} \sum_{M_J=-J}^J \sum_{\Lambda=-j}^j \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \times \langle j, l, m_j, m_l | J, M_J\rangle \\ \times \langle j, l, \Lambda, 0 | J, \Lambda\rangle |j, \Lambda, J, M_J\rangle,$$

onde $\langle j, l, m_j, m_l | J, M_J\rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan [5]. As funções $|j, \Lambda\rangle$ pertencem ao referencial fixado na molécula. Devemos notar que quando $j = 0$ temos $\Lambda = 0$ e quando $j = 1$ temos $\Lambda = 0, \pm 1$. Os autovalores J e M_J são definidos pelas seguintes relações:

$$\mathbf{J} \equiv \mathbf{j} + \mathbf{L}, \\ \mathbf{J}^2 |j, \Lambda, J, M_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |j, \Lambda, J, M_J\rangle, \\ \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{J} |j, \Lambda, J, M_J\rangle = \hbar M_J |j, \Lambda, J, M_J\rangle,$$

com $J = |j-l|, |j-l|+1, \dots, j+l-1, j+l$ e $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. Em seguida é necessário reformular o processo de colisão em termos dos estados vestidos assintóticos. Na base dos estados vestidos o hamiltoniano é assintoticamente diagonal e esta base representa os estados assintóticos reais utilizados no cálculo da matriz S .

O hamiltoniano total do sistema tem a forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} + V(R),$$

com o operador do potencial dado por

$$V(R) = H_e(R) + H_f + H_I + \mathbf{1}\xi,$$

onde $\mathbf{L} \equiv -i\hbar \mathbf{R} \times \nabla$ é o operador de momentum angular que satisfaz as relações $\mathbf{L}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle$ e $\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{L} |l, m_l\rangle = m_l \hbar |l, m_l\rangle$, \mathbf{R} é o vetor de separação interatômica em coordenadas esféricas, μ é massa reduzida dos dois átomos, $H_e(R)$ é o hamiltoniano eletrônico para uma separação fixa, R , H_f é o

hamiltoniano do campo de radiação, H_I é o operador de interação entre os átomos que participam da colisão e o campo eletromagnético e ξ , um deslocamento na energia utilizado na simplificação da forma da matriz potencial e é dado por

$$\xi \equiv -E_0 - \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right),$$

sendo E_0 a energia total eletrônica de dois átomos separados e no estado S e E_1 , a energia total eletrônica dos dois átomos separados, sendo que um deles encontra-se no estado S e outro no estado P . A base não vestida completa para este hamiltoniano é expressa na forma

$$|j, m_j\rangle |l, m_l\rangle |N\rangle$$

para os estados fundamentais, ou

$$|j, m_j\rangle |l, m_l\rangle |N-1\rangle$$

para os estados excitados, com $|N\rangle$ e $|N-1\rangle$ sendo os estados de Fock do campo de radiação contendo N e $(N-1)$ fótons, respectivamente. Como para o método semi-analítico temos $L_{\text{máx}} = 2$ e $M_L = 0$, a base assume o seguinte formato:

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv |j=0, m_j=0\rangle |l=0, m_l=0\rangle |N, q\rangle, \\ |2\rangle &\equiv |j=0, m_j=0\rangle |l=2, m_l=0\rangle |N, q\rangle, \\ |3\rangle &\equiv |j=1, m_j=0\rangle |l=0, m_l=0\rangle |N-1, q\rangle, \\ |4\rangle &\equiv |j=1, m_j=-1\rangle |l=2, m_l=1\rangle |N-1, q\rangle, \\ |5\rangle &\equiv |j=1, m_j=1\rangle |l=2, m_l=-1\rangle |N-1, q\rangle, \\ |6\rangle &\equiv |j=1, m_j=0\rangle |l=2, m_l=0\rangle |N-1, q\rangle. \end{aligned}$$

A ação do operador H_f sobre estes estados de Fock resulta em

$$\begin{aligned} H_f |N\rangle &= \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) |N\rangle, \\ H_f |N-1\rangle &= \hbar\omega \left(N - \frac{1}{2} \right) |N-1\rangle. \end{aligned}$$

Denotando $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ dois estados quaisquer da nossa base não vestida temos que eles são normalizados na forma $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha,\beta}$. Dois estados **acoplados**

radiativamente abedecem a relação [6]

$$\langle 1, q, l, m_l | H_I | 0, 0, l', m_{l'} \rangle = \hbar \Omega \delta_{l,l'} \delta_{m_l, m_{l'}},$$

onde $q = 0$ representa a polarização linear do laser e $q = \pm 1$ a polarização circular e Ω é a frequência de Rabi molecular.

O operador $H_e(R)$ é diagonal na base molecular de Born-Oppenheimer resultando em

$$H_e(R) |j, \Lambda, J, M_J\rangle = \left[W_{|\Lambda|}^j(R) + E_j - i\hbar\gamma\delta_{1,j} \right] |j, \Lambda, J, M_J\rangle,$$

onde $W_{|\Lambda|}^j(R)$ são os potenciais de Born-Oppenheimer e satisfazem a condição assintótica $\lim_{R \rightarrow \infty} W_{|\Lambda|}^j(R) = 0$. Estes potenciais, conforme discutido no capítulo 2, possuem as formas assintóticas

$$\begin{aligned} W_0^0(R) &= -\frac{C_6}{R^6}, \\ W_{0,1}^1(R) &= \pm \frac{C_3^{r,a}}{R^3}. \end{aligned}$$

Com todos estes elementos podemos escrever a matriz do operador hamiltoniano na base dos estados não vestidos. A transformação para estados vestidos consiste em tomar o limite assintótico da matriz potencial e a diagonalizar, com isto obtemos os auto-estados (estados vestidos). Com estes auto-estados podemos escrever a matriz do operador hamiltoniano na base dos estados vestidos [7]. Esta matriz para os estados vestidos apresenta uma estrutura final na forma

$$[H]^{m_l, m_{l'}} = \begin{bmatrix} \ddots & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & [(l, l)]_{4 \times 4}^{m_l, m_{l'}} & [(l, l+2)]_{4 \times 4}^{m_l, m_{l'}} & & \\ & & [(l+2, l)]_{4 \times 4}^{m_l, m_{l'}} & [(l+2, l+2)]_{4 \times 4}^{m_l, m_{l'}} & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \ddots \end{bmatrix},$$

para cada par $(m_l, m_{l'})$. Neste presente caso, devido à inexistência de canais abertos nos estados excitados, temos $m_l = m_{l'}$. Cada bloco da diagonal contém, além dos acoplamentos devido à rotação, os acoplamentos radioativos, já os demais blocos possuem apenas os acoplamentos rotacionais.

Esta matriz é utilizada no programa Numerov multidimensional e propagada até valores suficientemente grandes de separação interatômica, de tal forma que

a matriz torna-se diagonal. Como esta matriz encontra-se expressa na base que descreve perfeitamente os estados assintóticos do espalhamento, podemos calcular a matriz S para estes grupos de parâmetros.

De posse de ambas as soluções para a matriz S , verificamos a região de parâmetros na qual a teoria semi-analítica reproduz os resultados obtidos através do cálculo numérico exato. Escolhemos temperaturas relevantes no contexto das armadilhas magneto-ópticas e procuramos as intensidades e os “detunings” onde as formas de linha entre os métodos são iguais.

Escolhida uma temperatura, inicialmente procuramos o valor de “detuning” no qual a separação entre dois estados adjacentes seja maior que a largura da forma de linha. Determinado o limite do “detuning”, vamos aumentando a intensidade do laser para determinar o limite da reprodução das formas de linha.

Mapeando a região de validade da teoria semi-analítica, obtivemos, para a temperatura de $240\mu\text{K}$, que para as condições em que

$$\frac{\sqrt{I}}{\Delta} \leq \frac{1}{5},$$

onde I é a intensidade do laser em W/cm^2 e Δ o “detuning” em cm^{-1} , excelente concordância entre a teoria semi-analítica e o valor puramente numérico. Para a temperatura de $1\mu\text{K}$, a região de validade passa a ser a que satisfaz a condição

$$\frac{\sqrt{I}}{\Delta} \leq \frac{1}{6 \times 10^{-1}}.$$

Ambas as regiões satisfazem a condição de expansão em série utilizada no artigo [7], ou seja

$$\frac{\Omega}{\Delta} \ll 1.$$

Com estas regiões determinadas, podemos utilizar o método semi-analítico para nos guiar na análise do espectro total de fotoassociação do estrôncio. Nas Figuras 4.1-4.6 temos alguns exemplos das formas de linha obtidas tanto para o processo semi-analítico quanto para solução numérica completa, para duas temperaturas distintas.

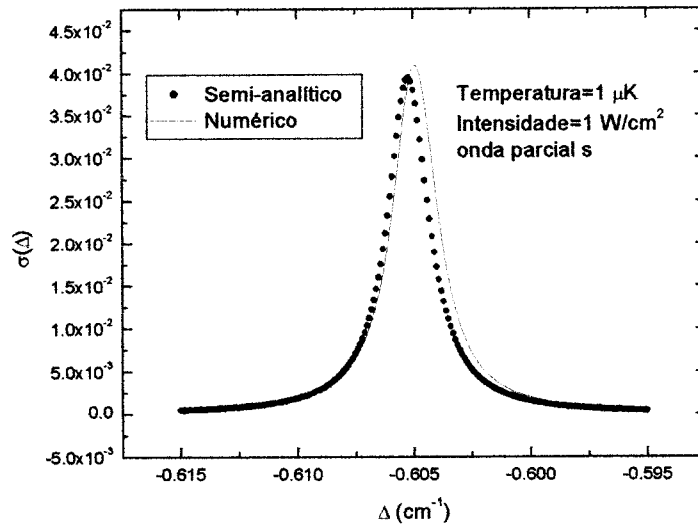


Figura 4.1: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s), para o estado ligado de $\Delta = -0.605551892\text{ cm}^{-1}$.

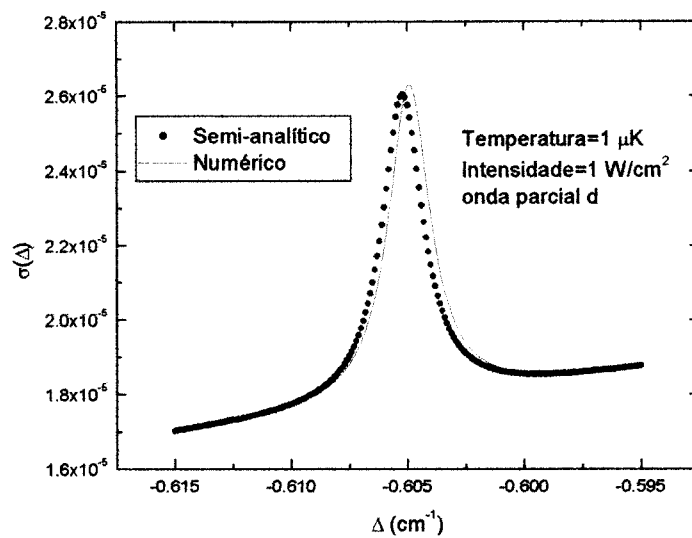


Figura 4.2: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -0.605551892\text{ cm}^{-1}$.

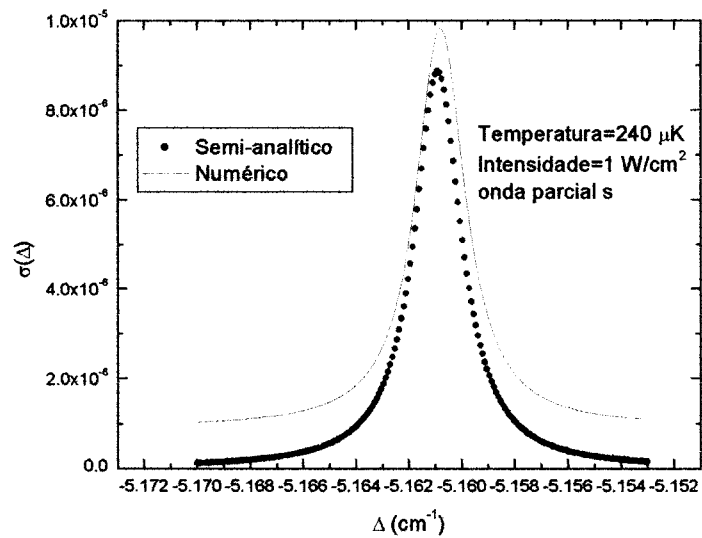


Figura 4.3: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s) para o estado ligado de $\Delta = -5.163635555\text{ cm}^{-1}$.

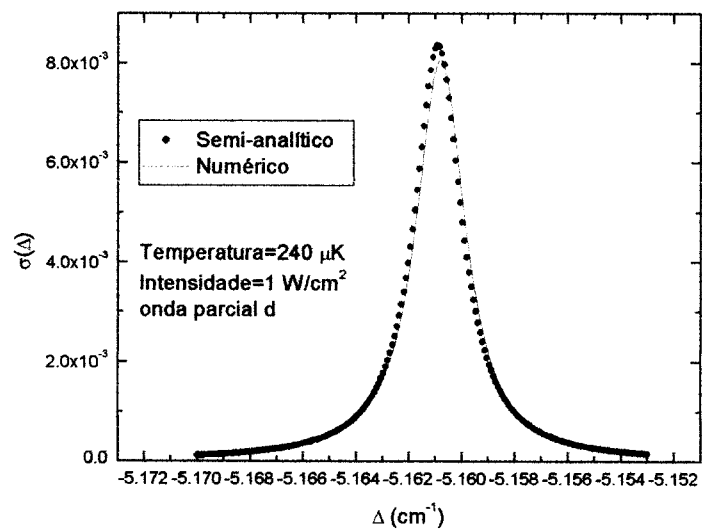


Figura 4.4: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -5.163635555\text{ cm}^{-1}$.

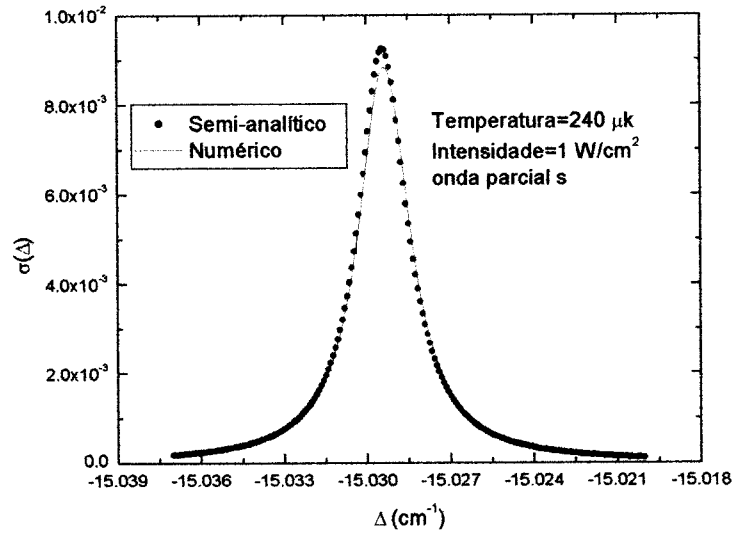


Figura 4.5: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda s) para o estado ligado de $\Delta = -15.032394229\text{ cm}^{-1}$.

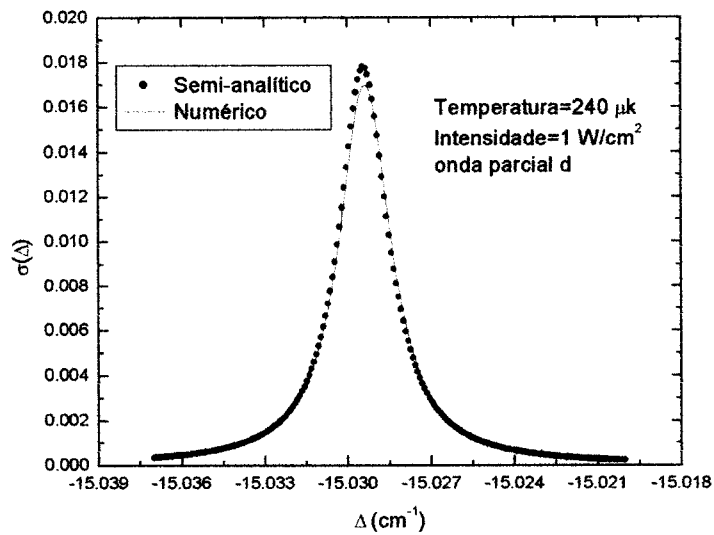


Figura 4.6: Forma de linha do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$ (onda d) para o estado ligado de $\Delta = -15.032394229\text{ cm}^{-1}$.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Boutassetta, A. R. Allouche e M. Aubert-Frécon, *Phys. Rev. A.* **53**, 3845 (1996).
- [2] K. G. Dyall e A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **97**, 8424 (1992).
- [3] R. Napolitano, *Bras. J. Phys.* **27**, 162 (1997).
- [4] H. T. C. Stoof, J. M. V. A. Koelma e B. J. Verhaar, *Phys. Rev. B* **38**, 4688 (1988).
- [5] A. Messiah, “Quantum Mechanics”, vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [6] R. Napolitano, J. Weiner, C. J. Williams e P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1352 (1994).
- [7] R. Napolitano, *Phys. Rev. A.* **57**, 1164 (1998).

Capítulo 5

Formas de linha totais do ^{88}Sr

No capítulo anterior nos restringimos a apenas obter a forma de linha para as ondas parciais s e d com a matriz truncada em $L_{máx} = 2$ e $M_L = 0$ e com polarização apenas linear. Agora iremos ampliar nossa análise destas formas de linha incluindo mais informações sobre o espalhamento. Com o sistema desenvolvido calculamos a seção de choque total para a matriz truncada em $L_{máx} = 4$ e utilizando todas as projeções do momentum angular disponíveis. Para tal aumentamos a dimensão da nossa base não vestida, para incluir os novos momenta angulares e suas projeções. Como exemplo desta base temos, para $L_{máx} = 4$ e $M_L = 0$,

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv |j = 0, m_j = 0\rangle |l = 0, m_l = 0\rangle |N, q\rangle, \\ |2\rangle &\equiv |j = 0, m_j = 0\rangle |l = 2, m_l = 0\rangle |N, q\rangle, \\ |3\rangle &\equiv |j = 0, m_j = 0\rangle |l = 4, m_l = 0\rangle |N, q\rangle, \\ |4\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 0\rangle |l = 0, m_l = 0\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |5\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 1\rangle |l = 2, m_l = -1\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |6\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 1\rangle |l = 2, m_l = -1\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |7\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 0\rangle |l = 2, m_l = 0\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |8\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 1\rangle |l = 4, m_l = -1\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |9\rangle &\equiv |j = 1, m_j = -1\rangle |l = 4, m_l = 1\rangle |N - 1, q\rangle, \\ |10\rangle &\equiv |j = 1, m_j = 0\rangle |l = 4, m_l = 0\rangle |N - 1, q\rangle, \end{aligned}$$

onde q indica a polarização do laser que pode assumir valores 0 ou ± 1 .

5.1 Obtendo as formas de linha

Neste caso o método de Numerov renormalizado tem como produto final uma seqüência de matrizes S para cada onda parcial e sua respectiva projeção e precisamos calcular a seção de choque total. Para isto foi desenvolvido o programa **Sigma**, que transforma as matrizes S em matrizes T e calcula a forma de linha para cada região mapeada pelo sistema. A relação entre as matrizes é dada pela expressão

$$\mathbf{T}_{\beta,l,m_l}^{\beta',l',m_l'}(E) \equiv \delta_{\beta,\beta'}\delta_{l,l'}\delta_{m_l,m_l'} - \mathbf{S}_{\beta,l,m_l}^{\beta',l',m_l'}(E). \quad (5.1)$$

No caso hermitiano, em que o potencial não possui uma parte imaginária, a matriz S é unitária e a expressão para a seção de choque total é

$$\sigma_{\beta \rightarrow \beta'}(E) = \frac{\pi}{k_\beta^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m_l'=-l'}^{l'} \left| \mathbf{T}_{\beta,l,m_l}^{\beta',l',m_l'}(E) \right|^2, \quad (5.2)$$

onde β e β' são, respectivamente, o canal de entrada e o canal de saída da colisão. Como em nosso caso a matriz S não é unitária, devido ao hamiltoniano não ser hermitiano, deduzimos uma nova expressão para a seção de choque total levando em consideração a perda de probabilidade para outros canais colisionais:

$$\sigma_{fótons}(E) = \frac{\pi}{k_1^2} \sum_{l,m_l} \left[\mathbf{T}_{1,l,m_l}^{1,l,m_l} + \mathbf{T}_{1,l,m_l}^{*1,l,m_l} - \sum_{l',m_l'} \left| \mathbf{T}_{1,l,m_l}^{1,l',m_l'} \right|^2 \right]. \quad (5.3)$$

Podemos observar nesta expressão que tanto o canal de entrada como o canal de saída é o estado fundamental, aqui denotado como 1. Para cada valor de “detuning”, o programa Sigma calcula a seção de choque total para todos os valores disponíveis de momentum angular e suas projeções, gerando um arquivo da seção de choque de fótons em função do “detuning” a ser utilizado na elaboração do gráfico do espectro de fotoassociação.

5.2 Convergência das formas de linha

Estamos principalmente interessados em obter o espectro de fotoassociação do estrôncio para a temperatura de $1\mu K$. Como nesta temperatura o alargamento

térmico é muito inferior à largura natural de linha do estrôncio para a transição $^1S \rightarrow ^1P$, cerca de $32MHz$, o espectro calculado pode ser verificado experimentalmente pelo grupo japonês [1]. Devemos nos lembrar que o átomo de estrôncio (^{88}Sr) não tem estrutura hiperfina e, portanto, temos razões para crer que nosso modelo descreve perfeitamente o espectro observável experimentalmente para esta transição.

O primeiro passo em nossa análise foi obter o valor de onda parcial máximo para o qual existe a convergência da forma de linha. Para a temperatura de $1\mu K$ esperávamos que apenas ondas parciais s estivessem contribuindo para a forma de linha total, tendo-se em vista que a energia colisional está bem abaixo das barreiras centrífugas do potencial fundamental, sendo a energia cinética $\frac{E_k}{hc} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{hc} \approx 1,0 \times 10^{-6} cm^{-1}$ e a altura máxima da barreira é de aproximadamente $1,15 \times 10^{-4} cm^{-1}$, como visto na Figura 5.1.

Calculamos a mesma forma de linha com diferentes truncamentos de ondas parciais, Figura 5.2, e observamos que para $L_{Máx} = 4$ as formas de linha convergem para seu padrão definitivo. Vemos que apesar de apenas ondas parciais s deveriam estar contribuindo no espectro final, devido à grande altura das barreiras centrífugas frente à energia de colisão, necessitamos atingir $L_{Máx} = 4$ para observar a convergência do espectro. Para $L_{Máx} = 2$ o truncamento leva a matriz, vista na base não vestida, a apresentar para o estado $|6\rangle$ de onda parcial d (vide descrição do modelo) o potencial $(3W_0^1 - 4W_1^1)/7$, no lugar de apenas W_0^1 . Esta limitação leva a uma imperfeição do cálculo para ondas parciais d . Do mesmo modo temos um truncamento na descrição das ondas parciais de $l = 4$ para $L_{Máx} = 4$ e $l = 6$ para $L_{Máx} = 6$, mas podemos observar que apenas com a descrição completa da onda parcial d temos a completa convergência do espectro e o aparecimento de um pico extra.

5.3 Comportamento das formas de linha

Após confirmar a convergência passamos a mapear o espectro para a temperatura de $1\mu K$ e intensidade do laser de $10W/cm^2$, buscando verificar o comportamento

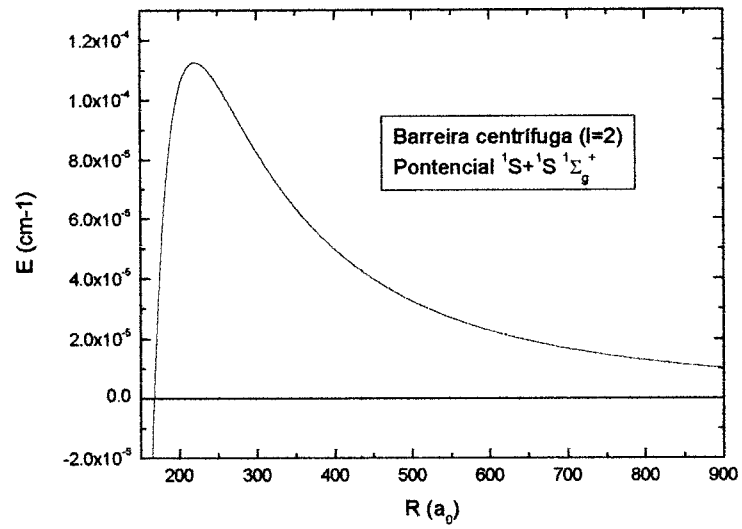


Figura 5.1: Barreira centrífuga do potencial fundamental ($l=2$).

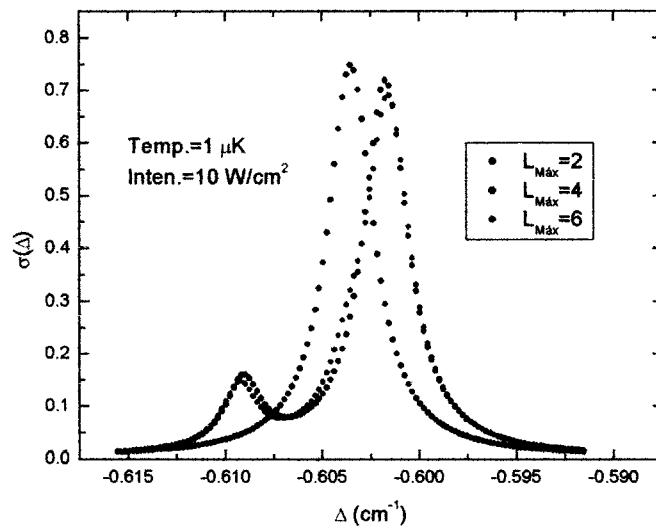


Figura 5.2: Forma de linha do ^{88}Sr para diferentes truncamentos de ondas parciais.

do efeito que leva a um pico extra no espectro. O tempo de cálculo para cada forma de linha em nossa Digital Alpha Server 4100, com dois processadores, é de cerca de 22 horas, sendo que um processador fica dedicado à polarização linear e o outro à polarização circular.

Nas Figuras 5.3 a 5.8 podemos observar o comportamento geral das formas de linha, para diferentes estados ligados, do espectro de fotoassociação do estrôncio no regime frio com alta intensidade do laser. Consideramos altas intensidades aquelas que causam efeitos observáveis de “dressing”.

Verificamos que a forma de linha é dependente de uma maneira sensível da polarização do laser, sendo que o efeito que leva à existência do pico adicional também depende de forma sensível da polarização. Tal efeito é inesperado pois, como explanamos na seção anterior, esperávamos que apenas ondas parciais s estivessem participando efetivamente da colisão e como estas ondas parciais possuem simetria esférica, efeitos da polarização do laser sobre os estados colisionais não deveriam causar mudanças significativas na forma de linha.

Um mapeamento das formas de linha para a temperatura de $240\mu K$, cujo exemplo está na Figura 5.9, também apresentou o pico adicional. Para temperaturas e intensidades tão altas as ondas parciais d contribuem mais na forma de linha do que as ondas parciais s . Isso se deve principalmente ao fato da energia de colisão estar muito acima da barreira centrífuga do potencial atrativo (W_0^0), pois para esta temperatura temos

$$\frac{E_k}{hc} = \frac{3 k_B T}{2 hc} \approx 2,5 \times 10^{-4} cm^{-1}.$$

Tal fato e o longo alcance da barreira centrífuga levou-nos a concluir que a causa do aparecimento do pico adicional não residia na possível transição das ondas parciais s para ondas parciais d , devido ao acoplamento não radioativo dos estados excitados. Tal transição poderia levar à formação de um estado ligado atrás da barreira centrífuga de $l = 2$ e o surgimento da segunda ressonância observada.

Medidas efetuadas nas separações dos picos nos levam a concluir que esta é diretamente proporcional a $\frac{\Omega^2}{\Delta}$, justamente como o termo de “light shift” sofrido pelos potenciais quando vestidos. O sistema de cálculo é formulado de maneira

que todos os potenciais vão assintoticamente a zero, a sintonia do estado ligado do potencial excitado atrativo para com a energia de colisão é feita através da subtração de $\hbar\Delta$ deste potencial (Figura 5.10). A separação entre o potencial fundamental e o excitado é positiva devido ao sinal negativo do “detuning”. O valor de Δ é movido de forma a podermos observar a ressonância com o estado ligado visado. Na Figura 5.10 os potenciais não se encontram vestidos com o campo do laser de prova, sendo que os potenciais vestidos sofrem um “shift” proporcional a $\frac{\Omega^2}{\Delta}$. A posição da energia do estado ligado do potencial excitado passa a ser $-\hbar\Delta - E_B - \frac{\Omega^2}{\Delta}$, onde E_B é medido em relação ao valor assintótico de $W_0^1 - \hbar\Delta$. Como foi mencionado anteriormente este “shift” é justamente o valor ao qual a separação dos picos é proporcional. Isto é uma forte evidência da existência de um estado ligado de energia zero entrando em ressonância com a energia de colisão.

A forma utilizada para verificar se era realmente um estado ligado de energia zero no potencial fundamental foi a adição de canais artificiais acoplados a este potencial no ponto onde cruza o zero em sua região mais próxima à origem do sistema de coordenadas (Figura 5.11). Para isto usamos potenciais de Lennard-Jones que cruzam o potencial fundamental em energia zero e adicionamos um acoplamento gaussiano em torno do ponto de cruzamento. Como a energia assintótica destes potenciais possui um “detuning” de $500MHz$ abaixo da energia zero, eles permanecem abertos durante todo o processo colisional e podemos verificar o quanto de probabilidade atingiu o ponto de acoplamento do potencial fundamental.

Ainda adicionamos um canal artificial acoplado com a onda d no qual podemos medir a probabilidade de entrar como onda s e sair como onda d no canal artificial, dado por $|T_{1,0,0}^{a,2,m_l}(\Delta)|^2$. Tal artifício nos permite distinguir entre uma ressonância devido a um estado ligado de energia zero de uma devido a um estado ligado da barreira centrífuga. No primeiro caso teremos um pico substancial no gráfico $s \rightarrow s$, pois apenas ondas parciais s entram em ressonância com o estado ligado de energia zero e no segundo caso apenas o gráfico para onda $s \rightarrow d$ deve apresentar

ressonância pois é a única que poderia formar um estado ligado atrás da barreira centrífuga.

Observamos na Figura 5.12 um pico máximo justamente sobre a região do pico extra na forma de linha, justamente na transição $s \rightarrow s$. Na transição $s \rightarrow d$, vista na Figura 5.13, o mesmo pico é 3 ordens de grandeza menor. Esta é uma grande evidência da presença do estado ligado de energia zero. O baixo valor para amplitude de probabilidade que vemos nos gráficos é devido apenas ao fraco acoplamento utilizado com o canal artificial.

Com baixa intensidade o pico adicional desaparece ficando apenas o pico devido ao estado ligado presente no potencial excitado atrativo (Figura 5.14), sendo que a forma de linha passa a concordar plenamente com o modelo semianalítico. O desaparecimento ocorre também nos canais artificiais. Para intensidades ainda mais altas a separação entre os picos continua a ser proporcional ao “light shift”.

Todos estes fatores estão de acordo com a hipótese da existência de um estado ligado de energia zero, ou suficientemente próximo do zero para ser sintonizado pelo laser, entrando em ressonância durante o processo colisional. Esta ressonância explicaria de forma completa o comportamento do pico adicional do espectro de fotoassociação do estrôncio.

Diversos testes diretos, envolvendo o potencial fundamental e sua forma perturbada devido aos efeitos da alta intensidade do laser de prova podem ser feitos utilizando alguns métodos numéricos sofisticados em conjunto com métodos semi-analíticos simples.

Como não temos conhecimento quantitativo do erro efetuado no cálculo dos potenciais de interação do estrôncio, é necessário verificar a robustez deste efeito e com isto minimizar as dúvidas sobre sua possível verificação experimental.

5.4 Estado ligado de energia zero

Após chegar à hipótese sobre a natureza do efeito observado nas formas de linha, passamos a analisar a estrutura deste efeito durante o processo colisional. O potencial fundamental após ser vestido com o campo do laser passa a ter uma

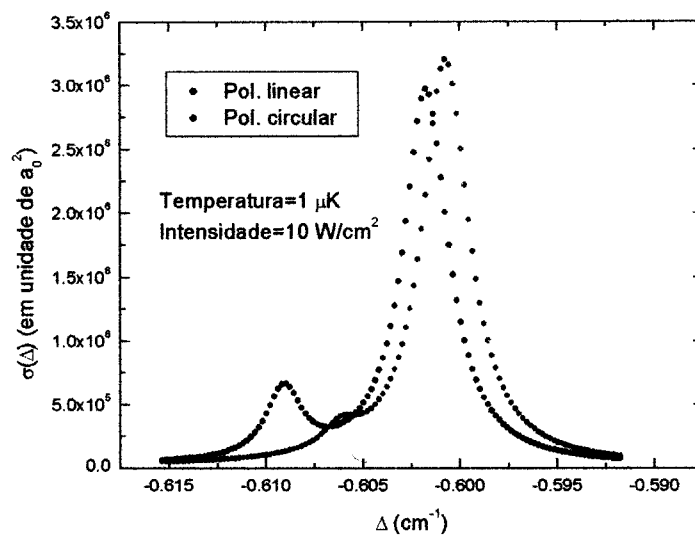


Figura 5.3: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$.

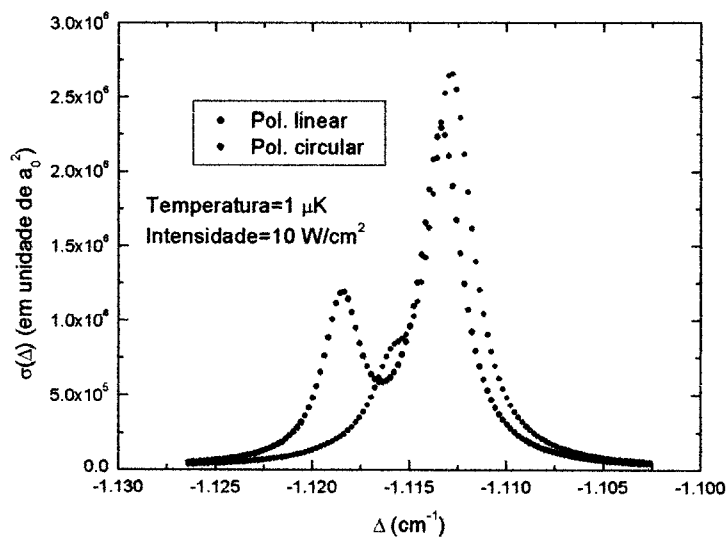


Figura 5.4: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$.

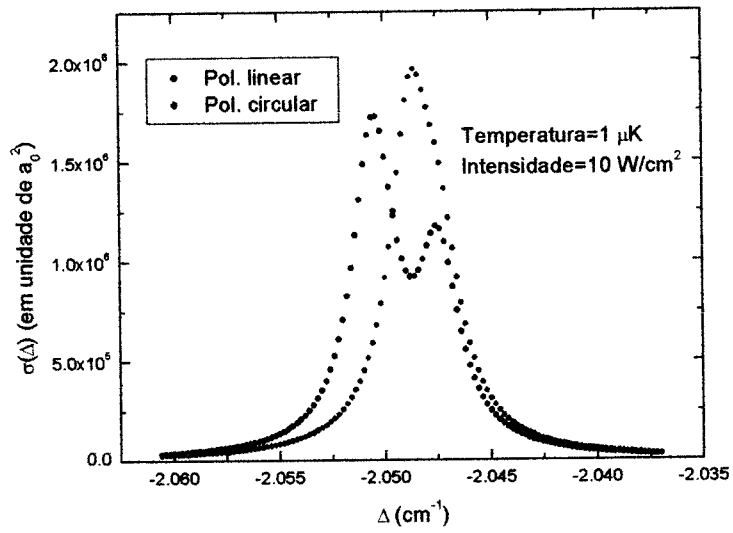


Figura 5.5: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$.

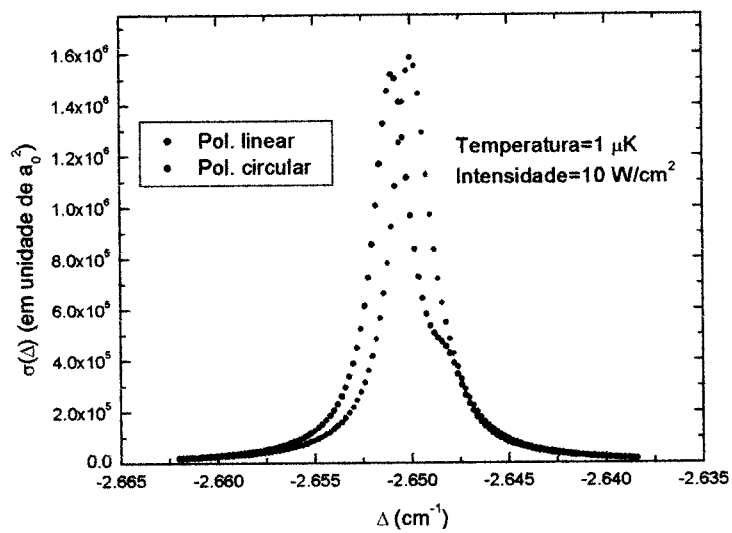


Figura 5.6: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$.

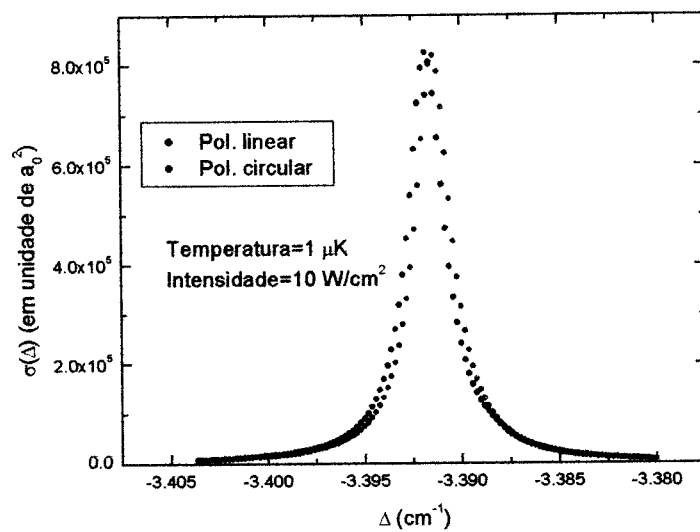


Figura 5.7: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1 \mu\text{K}$ e $I = 10 \text{ W/cm}^2$.

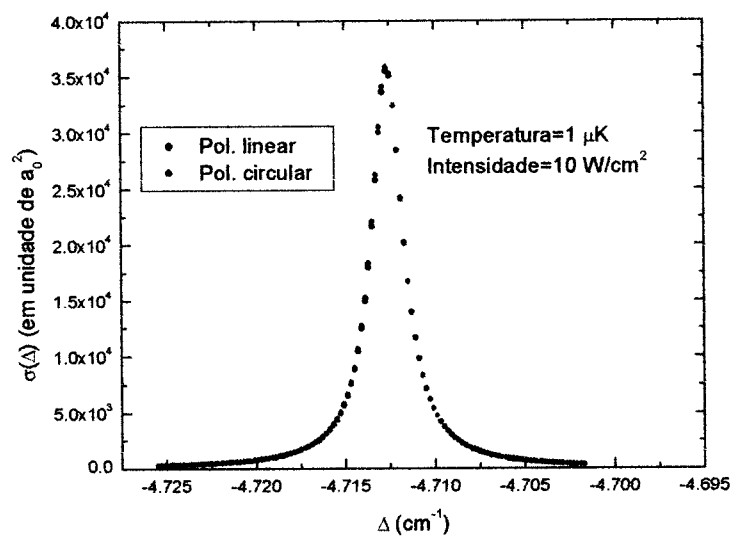


Figura 5.8: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1 \mu\text{K}$ e $I = 10 \text{ W/cm}^2$.

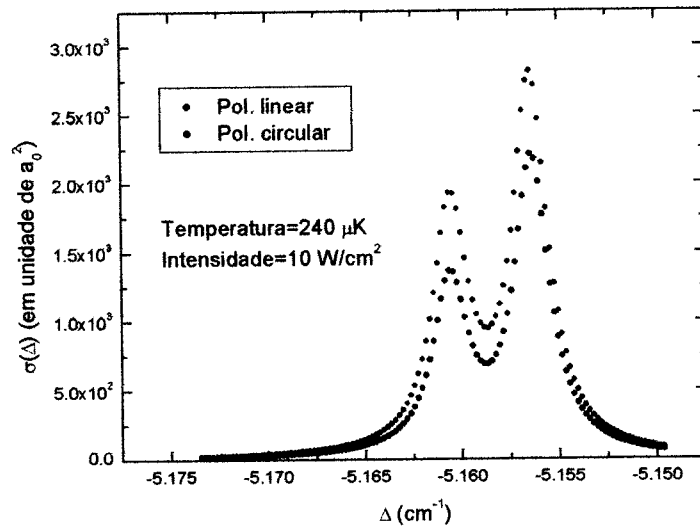


Figura 5.9: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 240\mu\text{K}$ e $I = 10\text{W}/\text{cm}^2$.

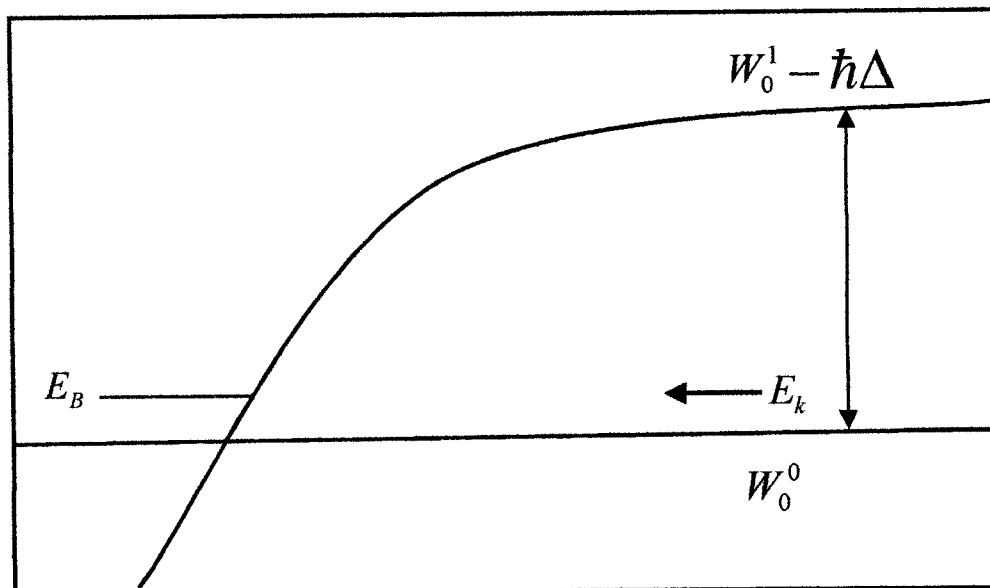


Figura 5.10: Diagrama esquemático do cruzamento entre os potenciais W_0^0 e $W_0^1 - \hbar\Delta$.

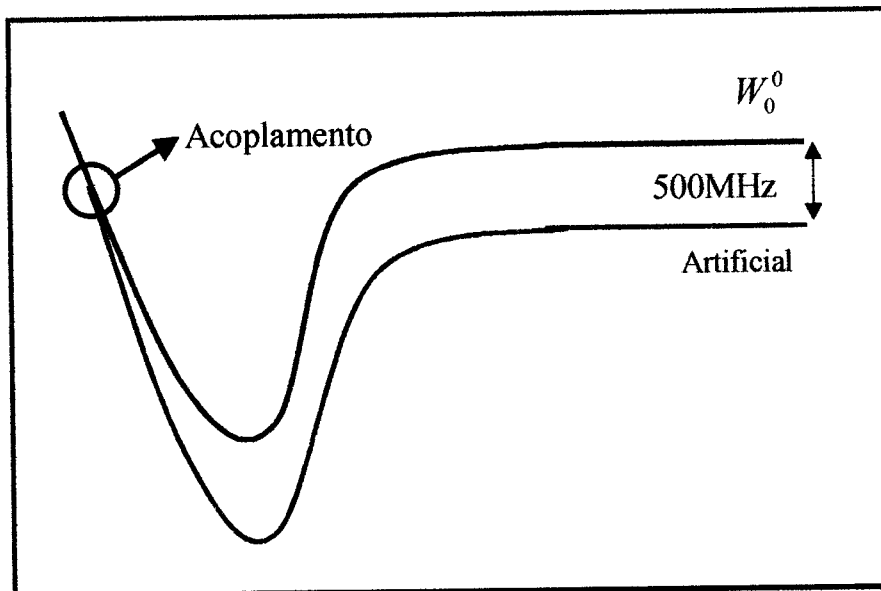


Figura 5.11: Diagrama esquemático do canal artificial acoplado ao potencial W_0^0 .

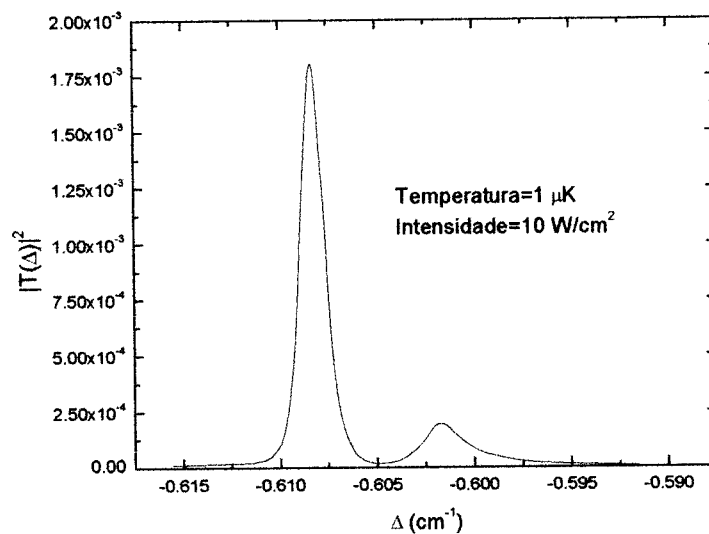


Figura 5.12: Probabilidade no canal artificial de onda $s \rightarrow s$.

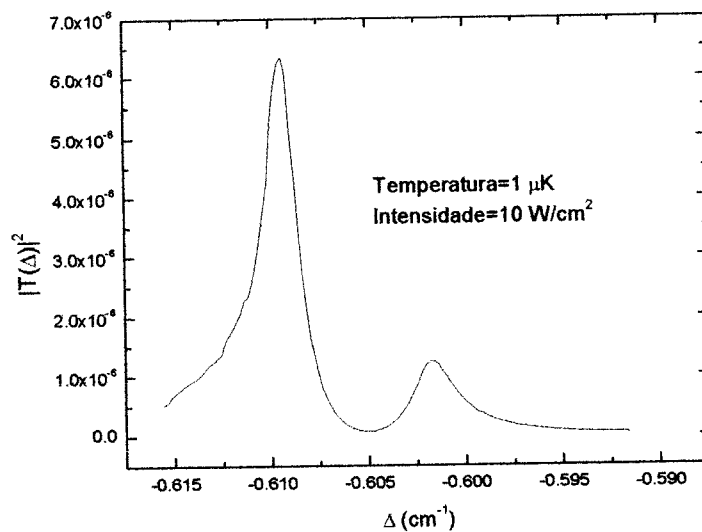


Figura 5.13: Probabilidade no canal artificial de onda $s \rightarrow d$.

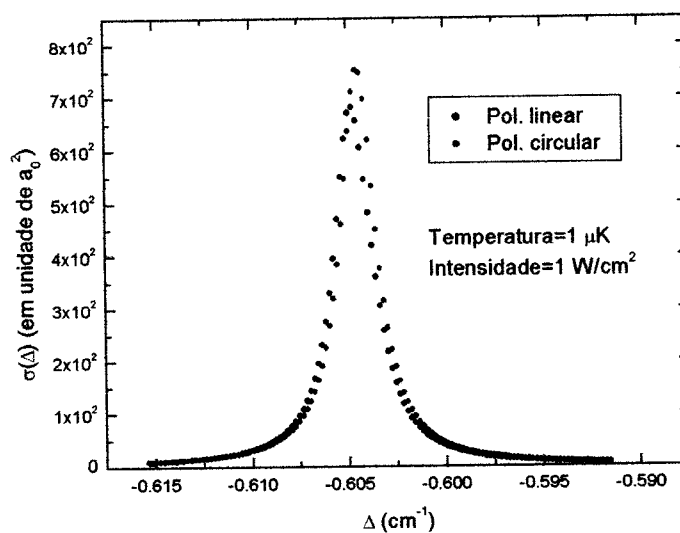


Figura 5.14: Forma de linha do espectro de fotoassociação do ^{88}Sr para $T = 1\mu\text{K}$ e $I = 1\text{W}/\text{cm}^2$.

forma semelhante a

$$W_0^0(R) - \alpha \frac{\Omega^2}{\Delta^2} [W_0^1(R) - W_0^0(R)],$$

onde α é apenas um coeficiente de proporção, devido à mistura com o potencial excitado atrativo. O termo perturbativo causa um aumento do número de estados ligados no potencial fundamental efetivo, e supomos que este fato leva ao surgimento do estado ligado de energia zero. Esta perturbação está de acordo com as formas de linha observadas durante o mapeamento, ou seja, para baixas intensidades ou grandes “detunings” a perturbação fica tão pequena que o estado ligado responsável pela ressonância fica fora de sintonia ou mesmo desaparece.

Devido à péssima convergência do método de Numerov unidimensional para estados ligados próximos ao zero, implementamos um programa da biblioteca do “Computer Physics Communications” [2] que permite uma excelente acurácia na obtenção dos autovalores mesmo em regiões de difícil convergência.

A escolha anterior do método de Numerov renormalizado unidimensional para o cálculo dos autovalores e autofunções foi devido à sua excelente acurácia e grande velocidade na obtenção destes valores na região onde trabalhamos no modelo semianalítico com valores de “detuning” menores ou iguais a -0.1cm^{-1} . Além disto, dominar a técnica do método de Numerov renormalizado unidimensional foi o primeiro passo para que fosse possível implementar a versão multicanal eficaz para solucionar o problema de espalhamento com um resultado numérico completo, levando-se em conta as ondas parciais que entram no processo colisional. Vale a pena notar também que o estudo do Numerov renormalizado unidimensional para o caso do contínuo nos permitiu desenvolver inovações na implementação da duplicação de passo e controle de erro no programa multicanal.

O novo programa, baseado no método de elementos finitos, possui aproximações de até décima ordem de correção, permitindo uma melhor convergência dos autovalores. O método de Numerov falha para autovalores muito pequenos do nosso potencial fundamental pois precisa penetrar muito dentro da região classicamente proibida assintótica para satisfazer as condições de contorno de Dirichlet. Esta grande penetração leva a um péssimo aproveitamento da grade

de integração, que possui um número limitado de elementos, tornando instável a determinação dos autovalores. Já o programa baseado em elementos finitos permite a escolha de diferentes grades para diferentes regiões obtendo, com isto, uma maior acurácia no cálculo dos autovalores limítrofes.

Determinamos a robustez do estado ligado de energia zero frente à imprecisão no cálculo do potencial fundamental e determinamos para qual margem de erro sobre o valor do potencial fundamental ainda podemos observar este efeito.

Para esta verificação mapeamos os autovalores mais próximos a zero do potencial fundamental não vestido que foram possíveis, com o método de elementos finitos, para em seguida utilizar a fórmula de LeRoy-Bernstein [3] para determinar o valor do último estado ligado possível e ver quão próximo o primeiro estado do contínuo está de se tornar um estado ligado. Esta fórmula permite calcular os valores de energia para estados ligados de potenciais na forma

$$V(R) = D - \frac{C_n}{R^n},$$

onde D é o limite de dissociação do potencial, C_n o coeficiente do potencial de Born-Oppenheimer. Para o potencial fundamental sabemos que a parte assintótica é expressa nesta forma, com $n = 6$. Os autovalores de energia são dados por

$$E(v) = D - [(v_D - v) H_n]^{[2n/(n-2)]},$$

onde

$$H_n = \hbar \left(\frac{2\pi}{\mu} \right)^{1/2} \frac{\Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(\frac{1}{2} + 1/n)} \frac{n}{C_n^{1/n}} \left(\frac{n-2}{2n} \right)$$

é uma constante e o truncamento para inteiro de v_D indica o número de nós do último estado ligado. Utilizando o número de nós dos últimos estados mapeados e seus respectivos autovalores calculamos o valor de D e v_D através do método de mínimos quadrados. O valor de v_D serve de pista para saber da potencialidade de um estado do contínuo tornar-se um estado ligado sobre uma perturbação do potencial. Como exemplo, se tivéssemos $v_D = 79.9834$, isto indicaria um último

estado ligado de número 79 e grande possibilidade da aparecer um estado ligado de número 80 com uma pequena perturbação do potencial.

O passo seguinte é introduzir a perturbação vestindo o potencial com o campo do laser para, em seguida, calcular os novos autovalores produzidos. Com base na avaliação prévia dos estados ligados saberemos quantos e quais estados do contínuo foram trazidos para dentro do potencial e com isto poderemos entender melhor o processo ressonante.

Obtivemos para o potencial fundamental não perturbado $\nu_D = 102.0182$ e para o perturbado $\nu_D = 113.974$. Com isto vemos que a perturbação, para o Δ escolhido, introduz mais 11 estados ligados com um possível estado de energia zero.

O teorema de Levinson [4] indica que o “phase shift” para energia zero apresenta apenas duas formas. No caso em que não temos estado ligado de energia zero temos

$$\eta_l(0) = n\pi,$$

onde n indica o número de estados ligados do potencial e

$$\eta_l(0) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi,$$

no caso em que o estado de energia zero existe. Calculando diversos “phase shifts” para diferentes energias e extrapolando para energia zero obtivemos

$$\eta_l(0) = 114.5032\pi,$$

ou seja, realmente temos um estado ligado com energia zero.

Testes feitos modificando-se o coeficiente C_6 indicam qualitativamente uma boa persistência do estado ligado para variações na forma assintótica. Todo este trabalho se justifica não apenas pelo caráter inusitado deste espectro, mas pela importância do potencial fundamental para o comprimento de espalhamento do estrôncio. A existência experimental deste segundo pico e sua sensibilidade à forma assintótica do potencial fundamental pode permitir o uso deste modelo em conjunto com um método variacional para introduzir melhorias no potencial

calculado em função de dados experimentais do espectro de fotoassociação. Em tese este espectro pode ser utilizado em um “fitting” mais refinado do coeficiente assintótico do potencial.

5.5 Modelo de dois níveis

Como vimos, a exata localização do pico extra é determinada pelo “light shift”, o qual é proporcional ao acoplamento assintótico da transição do estado fundamental para o estado excitado, enquanto a largura da ressonância é proporcional ao acoplamento no ponto de Condon a cerca de $196 a_0$. Nesta separação nuclear o acoplamento efetivo é mais fraco que o acoplamento assintótico devido a que somente o estado excitado atrativo é ressonante com o laser de prova com “detuning” para o vermelho da transição. Em consequência, o alargamento das formas de linha no ponto de Condon não causa uma superposição, permitindo a resolução de ambos os picos correspondentes às ressonâncias do estado ligado excitado e do estado ligado próximo ao limiar do contínuo do potencial fundamental.

Para ilustrar este aspecto utilizamos um modelo de dois níveis com a matriz potencial

$$\begin{bmatrix} V_g(R) & \hbar\Omega(R) \\ \hbar\Omega(R) & V_e(R) - \hbar\Delta_c \end{bmatrix},$$

onde $V_g(R)$ e $V_e(R)$ são as curvas do potencial fundamental e do excitado, respectivamente, $\Delta_c = \Delta + i\gamma$ é o “detuning” do laser de prova, γ é a largura de linha atômica da transição e $\Omega(R)$ é a frequência de Rabi dependente da posição. A dependência com a separação interatômica foi introduzida no modelo para simular as diferentes intensidades dos acoplamentos assintótico e no ponto de Condon. Por conveniência utilizamos a forma $\Omega(R) = \Omega_0\Theta(R)$ com

$$\Theta(R) = \left\{ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \tanh [1 \times 10^{-2} (R - 550)] \right\}$$

onde $\Theta(R)$ é apenas uma “quase” função de Heaviside.

Na Figura 5.15 vemos o comportamento da função $\Theta(R)$, que reduz à metade o valor de Ω_0 na região do ponto de Condon.

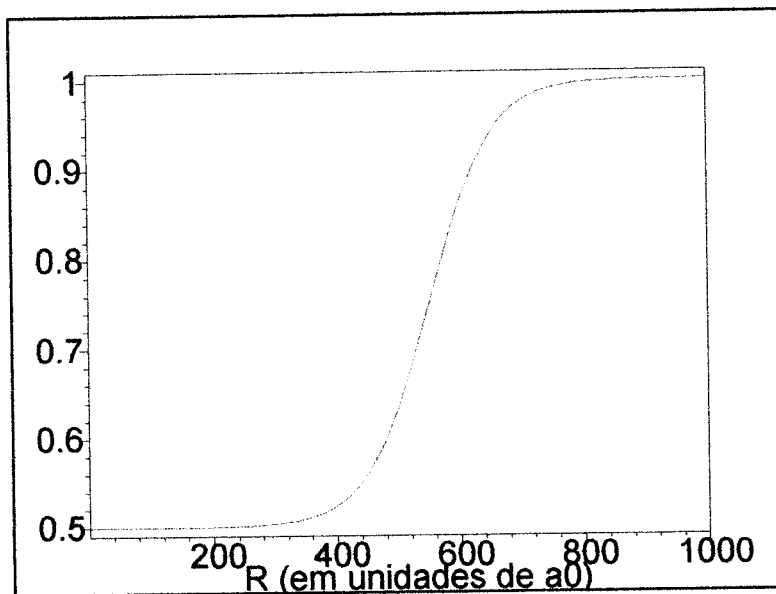


Figura 5.15: Dependência da frequência de Rabi com a separação interatômica.

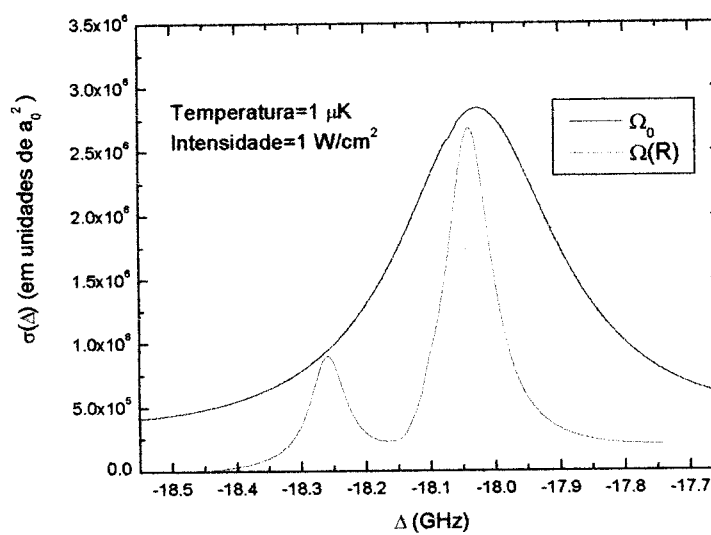


Figura 5.16: Forma de linha de fotoassociação para o modelo de dois níveis.

A Figura 5.16 mostra o resultado obtido com o modelo. Ele claramente demonstra a superposição dos picos devido à frequência de Rabi constante, enquanto, com a frequência de Rabi dependente da separação interatômica, temos resolução dos dois picos.

5.6 A estrutura fina

A inclusão da estrutura fina em um sistema de átomos alcalinos colidentes, implica em uma extensão da base não vestida discutida anteriormente. Utilizamos, então, a base na forma

$$|l, s, j, m_j, \alpha\rangle |L, M_L\rangle |n, q\rangle,$$

onde l ($\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$) é o momentum angular eletrônico total, s ($\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$) o spin eletrônico total, j, m_j vem da relação $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ e α é uma coleção de índices que indicam a simetria sobre inversão (g ou u) e reflexão (+ ou -, para estados com $\Lambda = 0$), $|L, M_L\rangle = Y_L^{M_L}(\theta, \varphi)$ é o estado rotacional dos átomos em colisão e $|n, q\rangle$ é o estado de Fock. O índice g e o u indicam que a função de onda tem simetria de inversão par (“gerade”) ou impar (“ungerade”) e o índice + indica que a função de onda tem simetria de reflexão par em um plano contendo os núcleos. A Ref. [5] contém maiores informações sobre a nomenclatura utilizada na descrição dos termos eletrônicos moleculares. Os estados na base fixa na molécula podem ser descritos como [6]

$$\begin{aligned} |l, s, j, m_j, \alpha\rangle |L, M_L\rangle &= \sum_{J=|j-l|}^{j+l} \sum_{M_J=-J}^J \sum_{\Omega=-j}^j \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \times \langle j, L, m_j, M_L | J, M_J\rangle \\ &\times \langle j, L, \Omega, 0 | J, \Omega\rangle |j, \Omega, J, M_J, \alpha\rangle. \end{aligned}$$

O hamiltoniano do sistema passa a ter a forma

$$H = H_k + H_{rot} + H_{el} + H_{so} + H_f + H_I,$$

onde

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R$$

é o operador de energia cinética rotacional do núcleo,

$$H_{rot} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2}$$

é o termo da energia rotacional, os potenciais são dados pelo operador eletrônico mais o operador de spin na forma

$$(H_{el} + H_{so}) |j, \Omega, J, M_J, \alpha\rangle = [W_{|\Omega|}^\alpha(R) + E_0] |j, \Omega, J, M_J, \alpha\rangle$$

para o estado fundamental e

$$(H_{el} + H_{so}) |j, \Omega, J, M_J, \alpha\rangle = [W_{|\Omega|}^\alpha(R) + E_{1,2} - i\hbar\gamma] |j, \Omega, J, M_J, \alpha\rangle$$

para os estados excitados de energias E_1 e E_2 . Temos, também,

$$H_f |n, q\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n, q\rangle,$$

que é o operador para o campo de fótons e

$$H_I = -i \left(\frac{2\pi\hbar\omega}{V_Q} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{\mu} \cdot (\hat{\epsilon}_q a_q - \hat{\epsilon}_q a_q^\dagger)$$

é o operador de interação radioativa, onde $\vec{\mu}$ é operador de dipolo elétrico e V_Q o volume de quantização.

Por último, podemos calcular os elementos de matriz para H_I :

$$\begin{aligned} H_{i,j}^{rad} &= \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | H_I | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n, q \rangle \\ &= -i \left(\frac{2\pi\hbar\omega}{V_q} \right)^{\frac{1}{2}} \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | \vec{\mu} \cdot (\hat{\epsilon}_q a_q \\ &\quad - \hat{\epsilon}_q a_q^\dagger) | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n, q \rangle \end{aligned}$$

Como estamos interessados em estados que diferem por um fóton a menos, ficamos com

$$\begin{aligned} H_{i,j}^{rad} &= -i \left(\frac{2\pi\hbar\omega}{V_q} \right)^{\frac{1}{2}} \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | \vec{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_q a_q | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n, q \rangle \\ &= -i \left(\frac{2\pi\hbar\omega}{V_q} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{n} \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | \vec{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_q | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n-1, q \rangle \\ &= -i \left(\frac{2\pi\hbar\omega}{V_q} n_L \right)^{\frac{1}{2}} \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | \vec{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_q | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n-1, q \rangle \\ &= -i \left(\frac{2\pi}{c} I \right)^{\frac{1}{2}} \langle n', q' | \langle L', M_L' | \langle l', s', j', m_j', \alpha' | \vec{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_q | l, s, j, m_j, \alpha \rangle | L, M_L \rangle | n-1, q \rangle, \end{aligned}$$

onde temos

$$I \equiv \frac{\hbar c \omega}{V_q} n.$$

Com isto, ficamos com a expressão

$$H_{i,j}^{rad} = -i \left(\frac{2\pi}{c} I \right)^{\frac{1}{2}} \langle l', s', j', m'_j, \alpha' | \mu_q^{SF} | l, s, j, m_j, \alpha \rangle \delta_{n', n-1} \delta_{L', L} \delta_{M'_L, M_L},$$

com μ_q^{SF} sendo o operador de dipolo elétrico molecular para a base fixa no espaço.

Podemos escrever este operador em termos de seus componentes individuais para cada átomo

$$\begin{aligned} \langle l', s', j', m'_j, \alpha' | \mu_q^{SF} | l, s, j, m_j, \alpha \rangle &= \langle l', s', j', m'_j, \alpha' | \mu_{1q}^{SF} | l, s, j, m_j, \alpha \rangle \\ &+ \langle l', s', j', m'_j, \alpha' | \mu_{2q}^{SF} | l, s, j, m_j, \alpha \rangle, \end{aligned}$$

e, utilizando o teorema de Wigner-Eckart, temos

$$\begin{aligned} &\langle l', s', j', m'_j, \alpha' | \mu_q^{SF} | l, s, j, m_j, \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \langle j, 1, m_j, q | j', m'_j \rangle \left(\langle l', s', j', \alpha' | \mu_{1q}^{SF} | l, s, j, \alpha \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle l', s', j', \alpha' | \mu_{2q}^{SF} | l, s, j, \alpha \rangle \right), \end{aligned}$$

sendo que os elementos

$$\langle l', s', j', \alpha' | \mu_{1q}^{SF} | l, s, j, \alpha \rangle + \langle l', s', j', \alpha' | \mu_{2q}^{SF} | l, s, j, \alpha \rangle$$

resultam em 0, d ou $\sqrt{2}d$, sendo d o dipolo de transição atômica e a frequência de Rabi fica definida como

$$\hbar \Omega = -i \left(\frac{2\pi}{c} I \right)^{\frac{1}{2}} d.$$

Estados eletrônicos

Para o cálculo efetivo dos elementos de matriz necessitamos conhecer os diferentes estados eletrônicos da nossa base. Os estados fundamentais podem ser descritos [7] como

$$\begin{aligned} |^1\Sigma_g^+\rangle &= \frac{|S^A(1)S^B(2)\rangle + |S^A(2)S^B(1)\rangle}{\sqrt{2}} |^1\chi_{s=0}\rangle, \\ |^3\Sigma_u^+\rangle &= \frac{|S^A(1)S^B(2)\rangle - |S^A(2)S^B(1)\rangle}{\sqrt{2}} |^3\chi_{s=0,\pm 1}\rangle, \end{aligned}$$

onde, como exemplo, $S^A(1)$ indica a função de onda do orbital S centrada no átomo A e é uma função das coordenadas do átomo 1. A função de onda eletrônica de spin do singlete é

$$|{}^1\chi_{S=0}\rangle = \frac{|m_{s_1} = -\frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2}\rangle - |m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}\rangle}{\sqrt{2}},$$

e, para o estado tripleto,

$$\begin{aligned} |{}^3\chi_{S=1}\rangle &= \left| m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |{}^3\chi_{S=0}\rangle &= \frac{|m_{s_1} = -\frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2}\rangle + |m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

e

$$|{}^3\chi_{S=-1}\rangle = \left| m_{s_1} = -\frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

onde m_{s_1} e m_{s_2} são as projeções do momentum angular do spin dos elétrons 1 e 2 sobre o eixo fixo no espaço e $S = m_{s_1} + m_{s_2}$.

Os estados excitados possuem a forma

$$\begin{aligned} |e\rangle &= \frac{1}{2} [|S^A(1) P_{M_L}^B(2)\rangle + c_1 |S^A(2) P_{M_L}^B(1)\rangle \\ &\quad + c_2 |S^B(1) P_{M_L}^A(2)\rangle + c_1 c_2 |S^B(2) P_{M_L}^A(1)\rangle] |{}^{2S+1}\chi_S\rangle, \end{aligned}$$

onde $P_{M_L}^A(1)$ representa a função de onda do orbital P centrada no átomo A e é uma função das coordenadas do átomo 1 e com projeção $M_L = 0, \pm 1$ sobre o eixo fixo no espaço. Temos ainda, $c_1 = +1$ para singletos ($S = 0$) e $c_1 = -1$ para tripletos ($S = 1$), e $c_2 = +1$ para estados “ungerade” e $c_2 = -1$ para estados “gerade”.

Com este resultado podemos escrever a matriz potencial para o problema dos alcalinos incluindo a estrutura fina. Para isto, construímos um programa em **MAPLE 6**, chamado **Fine**, que gera uma tabela contendo toda a base, para um determinado valor de $L_{máx}, M_L$ e q , em forma de listas. Em seguida, este programa calcula os elementos da matriz do hamiltoniano através da atuação dos operados sobre as listas e exporta a matriz resultante para um código em **FORTRAN**. Este código pode ser adicionado no programa de Numerov matricial

para efetuar os cálculos que levam a matriz S . Deve-se notar que diagonalizar analiticamente esta matriz convertendo-a para a base dos estados vestidos com o campo é muito difícil, mas métodos de Numerov com estabilização via ortogonalização [8] podem ser utilizados, solucionando esta dificuldade via diagonalização numérica.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Katori, T. Ido, Y. Isoya e M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1116 (1999)
- [2] A.G. Abrashkevich, D.G. Abrashkevich, M.S. Kaschiev e I.V Puzynin, *Comp. Phys. Comm.* **85**, 40 (1995).
- [3] R. J. LeRoy e R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, 3869 (1970).
- [4] M. S. Child, “Molecular Collision Theory”, Dover, New York (1974).
- [5] I. N. Levine, “Quantum Chemistry”, 4^aed., Ed. Prentice Hall, London, 1991, p 379.
- [6] J. M. Launay, *J. Phys. B* **10**, 3665 (1977).
- [7] R. W. Heather e P. S. Julienne, *Phys. Rev. A* **47**, 1887 (1993).
- [8] W. E. Baylis e S. J. Peel, *Comp. Phys. Comm.* **25**, 21 (1982).

Parte II

Gases bosônicos quânticos rarefeitos

Capítulo 6

Monte Carlo de Integrais sobre Trajetórias

O método de Monte Carlo de integrais sobre trajetórias (MCIT) tem se mostrado a mais adequada ferramenta numérica para simular sistemas de muitas partículas no regime quântico a temperaturas finitas [1, 2, 3, 4]. Cabe aqui frisar que propriedades termodinâmicas exatas de sistemas bosônicos a temperaturas finitas podem ser calculadas apenas através de simulações numéricas [1]. Como nosso intuito foi simular experimentos reais já realizados e, especialmente, aqueles a serem realizados em nosso instituto, acreditamos que este método de simulação numérica (MCIT) seja nossa melhor escolha. A possibilidade de termos uma implementação numérica capaz de simular situações experimentais reais justifica nosso esforço na implementação deste método.

O método MCIT se presta a calcular a função de partição do sistema dada por $Z = \text{Tr}(\exp(-\beta H))$, que significa tomar o traço do operador $\exp(-\beta H)$, onde $\beta = (k_B T)^{-1}$, H é o operador hamiltoniano do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Essencialmente, o método MCIT emprega o fato de que Z pode ser expressa como uma integral sobre trajetórias a tempo imaginário [1]. Assim, para M um número inteiro positivo, escrevemos

$$e^{-\beta H} = (e^{-\beta H/M})^M = \underbrace{e^{-\beta H/M} e^{-\beta H/M} \dots e^{-\beta H/M}}_{M \text{ termos}}$$

e, ao inserirmos $(M - 1)$ relações de completude na representação da posição

das N partículas do sistema entre os operadores $\exp(-\beta H/M)$, obtemos uma expressão que se reduz, após tomarmos o traço, à integral sobre trajetórias

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_P \int d^N \mathbf{z}_i \int_{trP} \mathcal{D}^N \mathbf{x}_i(u) \exp \left\{ - \int_0^\beta du \left[\sum_i \left(\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{d\mathbf{x}_i}{du} \right)_j^2 + V_{arm}(\mathbf{x}_i) + \sum_{ij} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right) \right] \right\}, \quad (6.1)$$

onde a integral $\int_{trP} \mathcal{D}^N \mathbf{x}_i(u)$ é tomada sobre todas as trajetórias $\mathbf{x}_i(u)$ de todas as partículas tais que $\mathbf{x}_i(0) = \mathbf{z}_i$ e $\mathbf{x}_i(\beta) = P\mathbf{z}_i$, $P\mathbf{z}_i$ é o resultado, para a i -ésima posição inicial \mathbf{z}_i , de alguma permutação P das N posições iniciais $\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N$, $d^N \mathbf{z}_i = d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$ é o elemento de volume do espaço de configuração do sistema com $3N$ dimensões, $V_{arm}(\mathbf{x}_i)$ é o potencial externo da armadilha na posição \mathbf{x}_i , $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ é o potencial de interação entre as partículas de coordenadas \mathbf{x}_i e \mathbf{x}_j , e m é a massa de um dos bósons. Numericamente, a integral sobre o tempo imaginário $\int_0^\beta du$ é discretizada da forma usual [1] com uma partição de M intervalos, assim como o é a integral sobre as trajetórias $\int_{trP} \mathcal{D}^N \mathbf{x}_i(u)$. O método MCIT envolve utilizar técnicas de amostragem para calcular numericamente a versão discretizada da Eq. (6.1). Os detalhes da técnica propriamente dita estão descritos muito bem no artigo [1] e nas referências lá citadas.

6.1 Termodinâmica do Condensado de Bose-Einstein

Para o cálculo das propriedades termodinâmicas do condensado, implementamos e testamos um programa em C++ que utiliza o método MCIT para calcular a função de partição para o condensado de Bose-Einstein (6.1).

Utilizamos uma versão adaptada por nós do programa MOISS (“Molecular Integration and Sampling Software”) que é um “freeware” para Linux rodando com o ambiente gráfico Gnome da GNU. Este programa nos permite adicionar um “driver” com o potencial desejado e os parâmetros do nosso átomo aprisionado e calcular várias propriedades termodinâmicas. Nossa versão do programa permite, a partir da estimativa numérica da função de partição, obter a energia livre do sistema e seu calor específico. Para testar o programa e a construção do

6.1. Termodinâmica do Condensado de Bose-Einstein

“driver” utilizamos um potencial 2D previamente estudado na literatura sobre o condensado de Bose-Einstein [5] e comparamos os resultados obtidos.

O sistema simulado consiste de N partículas, interagindo como esferas duras de raio a e confinadas em um potencial de oscilador harmônico bidimensional isotrópico. A energia potencial das N partículas é dada por

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

onde \mathbf{r}_i é o vetor posição da partícula de índice i no espaço bidimensional,

$$U(\mathbf{r}_i) = \frac{m}{2}\omega^2(x_i^2 + y_i^2)$$

é o potencial confinante e

$$V_I(r) = \begin{cases} \infty & r < 2a \\ 0 & r \geq 2a \end{cases}$$

é o potencial de interação entre duas partículas separadas por uma distância r . A escala de comprimento do oscilador harmônico é caracterizada por $l \equiv \langle r^2 \rangle_0^{1/2} = \sqrt{\hbar/m\omega}$.

Na Figura 6.1, T_C é a temperatura crítica, temos o resultado para o calor específico em função da temperatura obtido através de nossa simulação para 100 átomos. Os valores obtidos, bem como a forma final, encontram-se bem próximos dos descritos no artigo original. O sistema mostrou-se bem estável e razoavelmente rápido para simulações de até 100 átomos. Para uma quantidade de átomos maior que 1000 necessitamos de vários dias de computação. A utilização do potencial real da armadilha magnética para efetuar simulações 3D com o número real de átomos condensados, $N \sim 1 \times 10^7$, consome alguns meses de processamento.

Este sistema permite obter resultados que sirvam de comparação com os experimentos. Para isto podemos utilizar o potencial da armadilha do tipo “cloverleaf” desenvolvida pelo grupo do Prof. Ketterle no MIT (Figura 6.2), pois é esta a configuração adotada neste instituto.

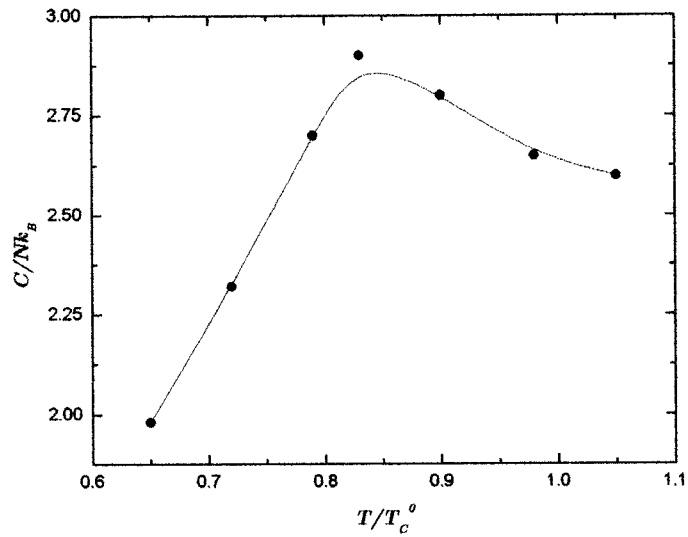


Figura 6.1: Calor específico C/Nk_B como função de T/T_c para $N = 100$ e $a/l = 1 \times 10^{-2}$. Onde T_c é a temperatura crítica e $l = \sqrt{\hbar/m\omega}$.

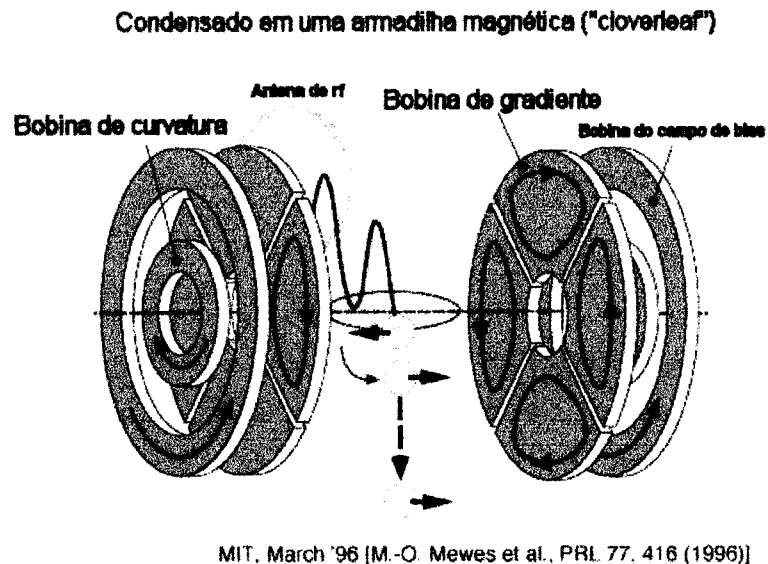


Figura 6.2: Diagrama da armadilha magnética na configuração "cloverleaf"

Referências Bibliográficas

- [1] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).
- [2] W. Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3695 (1996).
- [3] P. Grüter, D. Ceperley e F. Laloë, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3549 (1997).
- [4] S. Pearson, T. Pang e C. Chen, *Phys. Rev. A* **58**, 1485 (1998).
- [5] S. Pearson, T. Pang e C. Chen, *Phys. Rev. A* **58**, 4811 (1998).

Capítulo 7

Conclusão

Obtivemos resultados inesperados no espectro de fotoassociação do ^{88}Sr , em consequência de um sutil mecanismo envolvendo estados ligados presentes no potencial fundamental. Tal efeito, caso comprovado experimentalmente, possibilitará um melhor conhecimento da forma exata do potencial fundamental. Informação esta de grande importância para o processo de condensação em armadilhas magnéticas ou magneto-ópticas, devido a estar intimamente relacionada ao comprimento de espalhamento. Vista a existência de grupos que buscam obter o condensado em estrôncio, podemos esperar que muito em breve teremos a obtenção experimental do espectro de fotoassociação e, com isto, a verificação experimental dos nossos resultados.

No decorrer deste mestrado conseguimos obter e analisar as diferenças entre as formas de linhas para polarização linear e circular do laser de prova em uma grande região do espectro de fotoassociação do estrôncio. Estas diferenças apreciáveis devem-se às diferentes topologias dos respectivos conjuntos de curvas potenciais adiabáticas e aos diferentes tipos de acoplamento em cada caso. Também verificamos que as formas de linha contendo o pico adicional dependem de forma sensível da polarização do laser para intensidades entre 5 e $30\text{W}/\text{cm}^2$.

Conseguimos atingir plenamente os objetivos de iniciar um estudo sistemático dos efeitos da polarização, da alta intensidade do laser e de temperaturas muito baixas sobre o espectro de fotoassociação para os alcalinos-terrosos. Nosso modelo e o sistema de programas permite o estudo realista de qualquer átomo deste grupo, com apenas a adição das curvas de potencial. Estudos do Ca dependem apenas

do cálculo dos potenciais excitados, sendo que para o Mg já existem boas curvas na literatura.

As ferramentas computacionais, em conjunto com este modelo, permitem efetuar estudos mais detalhados sobre a alteração do comprimento de espalhamento e perdas em armadilhas em sistemas reais. Além disso, o desenvolvimento de tais ferramentas possibilitou uma grande experiência em computação de alto desempenho, ponto fundamental no estudo de colisões frias, visto a impossibilidade de soluções analíticas para um problema tão complexo.

Tais ferramentas nos permitiram verificar a região de validade da teoria semi-analítica, possibilitando uma forma mais fácil de obter o espectro de fotoassociação em uma grande região de “detuning”. Além disto a inclusão da estrutura fina na matriz potencial para átomos alcalinos terrosos permitirá estudos mais refinados sobre troca de estrutura fina durante processos colisionais em um sistema real, devido à inexistência de estrutura hiperfina nos isótopos alcalinos-terrosos com spin nuclear nulo.

Por último, conseguimos estabelecer uma base de computação física para simular gases bosônicos interagentes em armadilhas, utilizando para isto o método de Monte Carlo de Integrais sobre Trajetórias. Tal sistema deve tornar-se uma ferramenta muito útil aos pesquisadores que trabalham na obtenção e estudo do condensado de Bose-Einstein.

Toda a grande diversidade de abordagens e necessidades deste projeto de mestrado possibilitou um grande aprendizado em diversas áreas da física e da computação, indo desde química quântica, teoria de colisões, até sistemas computacionais de cálculo numérico de grande sensibilidade.

Parte III
Apêndices

Apêndice A

Cálculo dos elementos de matriz de H_I

Neste apêndice mostramos o cálculo explícito do elementos de matriz para o hamiltoniano de interação dos elétrons com os fótons (H_I) em termos da base eletrônica dos estados não vestidos.

A.1 Singlete

Aplicando o operador no estado singlete obtemos

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^1\chi_{M_S=0} | \left[\frac{\langle S^A(1) S^B(2) | + \langle S^A(2) S^B(1) |}{\sqrt{2}} \right] (\mu_{1q}^{SF} + \mu_{2q}^{SF}) \left[\frac{|S^A(1) P_{M_L}^B(2)\rangle + c_1 |S^A(2) P_{M_L}^B(1)\rangle}{2} + \right. \\
 & \left. \frac{c_2 |S^B(1) P_{M_L}^A(2)\rangle + c_1 c_2 |S^B(2) P_{M_L}^A(1)\rangle}{2} \right] | {}^{2S+1}\chi_{M_S} \rangle = \\
 & = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\langle S^B(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^B(2) \rangle + c_1 \langle S^A(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^B(1) \rangle \langle S^B(2) | S^A(2) \rangle \right. \\
 & + c_2 \langle S^B(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^A(2) \rangle \langle S^A(1) | S^B(1) \rangle + c_1 c_2 \langle S^A(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^A(1) \rangle \\
 & + \langle S^A(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^B(2) \rangle \langle S^B(1) | S^A(1) \rangle + c_1 \langle S^B(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^B(1) \rangle \\
 & \left. + c_2 \langle S^A(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^A(2) \rangle + c_1 c_2 \langle S^B(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^A(1) \rangle \langle S^A(2) | S^B(2) \rangle \right] \delta_{0, M_S} \delta_{0, S} \\
 & = \frac{1}{2\sqrt{2}} [d + c_1 c_2 d + c_1 d + c_2 d] \delta_{0, M_S} \delta_{0, S}.
 \end{aligned}$$

A.2 Tripleteo

Com a aplicação do operador nos estados do tripleteo temos

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^3\chi_{M_S=0,\pm 1} | \left[\frac{\langle S^A(1)S^B(2) | - \langle S^A(2)S^B(1) |}{\sqrt{2}} \right] (\mu_{1q}^{SF} + \mu_{2q}^{SF}) \left[\frac{\langle S^A(1)P_{M_L}^B(2) \rangle + c_1 \langle S^A(2)P_{M_L}^B(1) \rangle}{2} + \right. \\
 & \left. \frac{c_2 \langle S^B(1)P_{M_L}^A(2) \rangle + c_1 c_2 \langle S^B(2)P_{M_L}^A(1) \rangle}{2} \right] | {}^{2S+1}\chi_{M_S} \rangle = \\
 & = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\langle S^B(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^B(2) \rangle + c_1 \langle S^A(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^B(1) \rangle \langle S^B(2) | S^A(2) \rangle \right. \\
 & + c_2 \langle S^B(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^A(2) \rangle \langle S^A(1) | S^B(1) \rangle + c_1 c_2 \langle S^A(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^A(1) \rangle \\
 & - \langle S^A(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^B(2) \rangle \langle S^B(1) | S^A(1) \rangle - c_1 \langle S^B(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^B(1) \rangle \\
 & \left. - c_2 \langle S^A(2) | \mu_{2q}^{SF} | P_{M_L}^A(2) \rangle - c_1 c_2 \langle S^B(1) | \mu_{1q}^{SF} | P_{M_L}^A(1) \rangle \langle S^A(2) | S^B(2) \rangle \right] \delta_{0\pm 1, M_S} \delta_{1, S} \\
 & = \frac{1}{2\sqrt{2}} [d + c_1 c_2 d - c_1 d - c_2 d] \delta_{0\pm 1, M_S} \delta_{0, S}.
 \end{aligned}$$

Apêndice B

Fatores de conversão

Cada cm^{-1} de energia equivale a:

- $4.556335267 \times 10^{-6}$ *hartree*,
- $1.986447447889977 \times 10^{-23}$ *joule*,
- $1.9864474478899767 \times 10^{-16}$ *erg*,
- $1.2398424385957183 \times 10^{-4}$ *eV*,
- $9.112670534 \times 10^{-6}$ *rydberg*.