UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

HENRY FERNANDES PASSAGEM

Moléculas diatômicas no estado vibracional fundamental aprisionadas
em uma armadilha de dipolo

São Carlos
2019

HENRY FERNANDES PASSAGEM

Moléculas diatômicas no estado vibracional fundamental aprisionadas
em uma armadilha de dipolo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Luis Gustavo Marcassa

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Passagem, Henry Fernandes

Moléculas diatômicas no estado vibracional fundamental aprisionadas em uma armadilha de dipolo / Henry Fernandes Passagem; orientador Luis Gustavo Marcassa - versão corrigida -- São Carlos, 2019.

128 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

1. Moléculas frias. 2. Átomos frios. 3. Armadilha óptica de dipolo. 4. Resfriamento e aprisionamento a laser. I. Marcassa, Luis Gustavo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço meu orientador Luís Gustavo Marcassa, por ter aceitado que eu trabalhasse no experimento de moléculas frias ao longo de todo meu mestrado e doutorado. Sua confiança e sabedoria foram imprescindíveis para o sucesso deste trabalho e também na minha evolução profissional. É preciso ressaltar sua preocupação e esforço em sempre manter o laboratório bem equipado e o experimento funcionando. Foi em seu laboratório no Instituto de Física de São Carlos – USP que adquiri um vasto conhecimento em física experimental e instrumentação e principalmente em física atômica e molecular. Além disso, agradeço aos momentos de distração durante os almoços e churrascos com o pessoal do laboratório.

Aos meus colegas de laboratório Ricardo Colín, Luís Felipe Gonçalves, Jonathan Tallantant, Jorge Massayuki, Cristian Mojica, Manuel Alejandro, Marcos Cardoso e vários outros... obrigado pelo companheirismo ao longo desses anos e pelas dicas “campeãs” sobre o experimento.

Aos amigos do grupo de Fotônica: Gustavo, Nathalia, Franciele, Renato, Sabrina e todos outros que estiveram presentes durante a trajetória de minha pós-graduação. Com eles compartilhei os momentos de sofrimento e alegria que só quem viveu nesse ambiente pode compreender. Aos professores do grupo Cleber, Lino e Leonardo que sempre colaboraram com ideias e discussões resultantes das reuniões e apresentações no grupo de Fotônica. Ao André, técnico do laboratório do Grupo de Fotônica, por sempre estar disposto a ajudar com problemas relacionados à eletrônica e no laboratório de química.

Obrigado a todos profissionais da oficina mecânica do IFSC. O progresso deste experimento seria impossível sem suas habilidades.

Sou grato pelos exemplos de vida e ensinamentos diários que recebo de meus pais, Sr. Sebastião e Sra. Susete, e os levarei para o resto da vida. Sem o apoio de vocês, ao longo de toda minha vida, nada disso seria possível. Também agradeço por me ensinarem o valor do trabalho, da persistência e da honestidade. A amizade do Elias, meu irmão. A toda minha família.

Agradeço especialmente à minha esposa, Stefanie Mizuno, por todo seu amor, carinho e apoio durante toda essa trajetória da pós-graduação (mestrado e doutorado), pelos anos que passamos e passaremos juntos. Mesmo durante seu estágio no exterior, período em que ficamos distantes um do outro, não puderam apagar nem por um instante nossa cumplicidade. Sua amizade é muito valiosa para mim, meu apreço e amor por você só aumentam a cada dia devido à pessoa maravilhosa que você é. Obrigado “mozi”.

Meu mais sincero OBRIGADO ao leitor dessa tese e as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente a esse trabalho.

RESUMO

PASSAGEM, H. F. **Moléculas diatômicas no estado vibracional fundamental aprisionadas em uma armadilha de dipolo.** 2019. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O desenvolvimento de técnicas para resfriar e aprisionar moléculas diatômicas polares é motivado pelo amplo campo de suas potenciais aplicações, que estão associadas as interações dipolares de longo alcance e a complexa estrutura interna das moléculas. Embora tais aplicações sejam muito empolgantes, a produção de amostra densa de moléculas frias ainda é muito desafiadora. A principal dificuldade é que o resfriamento a laser não pode ser aplicado diretamente à qualquer molécula porque moléculas não possuem transições ópticas perfeitamente fechadas, como em sistemas atômicos. Neste trabalho, desenvolvemos uma técnica para carregar continuamente moléculas de $^{85}\text{Rb}_2$ ultrafrias no estado vibracional fundamental ($v_x = 0$) em uma armadilha óptica de dipolo cruzada a partir de átomos em uma armadilha magneto-óptica usando um feixe de luz de alta potência. Este feixe é composto por uma fonte de luz coerente, responsável pela fotoassociação de curto-alcance dos átomos de rubídio, e uma fonte de luz banda larga incoerente que transfere as moléculas em diferentes níveis vibracionais ($v_x > 0$) do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ ao nível fundamental $v_x = 0$, através de bombeamento óptico. As moléculas puderam ser observadas através da técnica de REMPI. O tempo de vida de aprisionamento das moléculas foi medido e está limitado pelo espalhamento de fótons não ressonantes do feixe de luz da armadilha óptica de dipolo. A técnica desenvolvida pode ser aplicada para formar e aprisionar moléculas heteronucleares no estado vibracional fundamental absoluto a partir de duas armadilhas magneto-ópticas atômicas sobrepostas.

Palavra-Chaves: Moléculas frias. Átomos frios. Armadilha óptica de dipolo. Resfriamento e aprisionamento a laser.

ABSTRACT

PASSAGEM, H. F. **Diatomic molecules in the vibrational ground state trapped in a dipole trap.** 2019. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The development of cooling and trapping techniques for diatomic polar molecules have been motivated by their wide range of potential applications, which are associated with their long-range dipole-dipole interaction and complex internal structure. Although, such applications are very exciting, the production of cold and dense molecular samples is still very challenging. Its main difficulty is that laser cooling cannot be applied directly to any molecules since there are no closed optical transitions, like in atomic systems. In this work, we have developed a technique to continuously load vibrational ground-state ($v_x = 0$) $^{85}\text{Rb}_2$ ultracold molecules into a crossed optical dipole trap from a standard magneto-optical trap using a high-power light beam. Such beam is composed of a single frequency coherent light source, which is responsible for short range photoassociation of cold rubidium atoms, and an incoherent broadband light source which transfers the molecules in different vibrational levels ($v_x > 0$) of the electronic ground-state $X^1\Sigma_g^+$, into $v_x = 0$, through optical pumping. The molecules can be observed by REMPI technique. The molecular trap lifetime was measured and it is limited by off-resonance photon scattering from the optical dipole trap light. This technique can be applied to a dual-species magneto-optical trap producing and trapping diatomic heteronuclear molecules in the absolute vibrational ground-state.

Keywords: Cold molecules. Cold atoms. Optical dipole trap. Laser cooling and trapping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática de dois potenciais eletrônicos moleculares, onde a melhor sobreposição para a função de onda do nível vibracional $v'' = 0$ ocorre com o nível $v' = 1$	33
Figura 2 -	Diagrama dos momentos angulares de uma molécula diatômica no caso de Hund (a). No caso de Hund (a) Λ , S , Σ , Ω e J são bons números quânticos.....	34
Figura 3 -	Potenciais de $^{85}\text{Rb}_2$ no caso de Hund (a) relevantes a este trabalho.....	35
Figura 4 -	Diagrama dos momentos angulares da molécula no caso de Hund (c). No caso de Hund (c) Ω e J são bons números quânticos.....	36
Figura 5 -	Efeito da interação spin-órbita nos potenciais $A^1\Sigma_u^+$ e $b^3\Pi_u$ (curvas hachuradas). Os potenciais $0_u^+(P_{1/2})$ e $0_u^+(P_{3/2})$, curvas contínuas, resultam do acoplamento spin-órbita dos estados A e b e formam os sistemas $0_u^+(A - b)$	37
Figura 6 -	Princípio de um desacelerador por efeito Stark. As moléculas no jato perdem energia cinética ao subirem uma colina de energia potencial criada por um gradiente de campo elétrico. Uma vez chegando ao topo do potencial, o campo é alternado e a molécula enfrenta uma nova colina de potencial. O processo é repetido quantas vezes forem necessárias para desacelerar as moléculas.....	39
Figura 7 -	Níveis de energia da molécula de SrF. As setas onduladas representam emissão espontânea de níveis vibracionais $v' = 0$ e 1. As setas contínuas são os lasers usados para resfriar a molécula. $f_{vv'}$ e $\lambda_{vv'}$ representam, respectivamente, os FCFs e os comprimentos de onda dos lasers usados no experimento.....	40
Figura 8 -	Diagrama de energia do estado de espalhamento do par atômico e o estado molecular ligado. A ressonância de Feshbach é produzida pela variação do valor do campo magnético. Aparece quando a energia do estado de espalhamento iguala-se à energia do estado molecular.....	42
Figura 9 -	a) Curvas de potenciais do RbCs envolvidos no processo de transferência de molécula de Feshbach $ A\rangle$ ao estado fundamental $ B\rangle$ usando STIRAP. b) Topo: Frequências de Rabi dos campos do <i>pump</i> e <i>Stokes</i> ; inferior: População molecular no estado de Feshbach e fundamental durante a sequência de STIRAP.....	43
Figura 10 -	As setas 1) e 2) exemplificam os processos de fotoassociação de longo e curto-alcance, respectivamente. A seta 3) representa a emissão espontânea a um nível vibracional fracamente ligado do potencial fundamental X. A seta 4) representa a emissão ao nível vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$ do potencial X.....	45
Figura 11 -	Esquema para o bombeio óptico molecular de Cs_2 . Em A, as frequências do espectro de uma fonte luminosa banda larga são abertas usando uma grade de difração, e um bloqueador é usado para cortar as frequências capazes de excitar o nível fundamental $v_x = 0$. Em B, o mapa dos FCFs entre o potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e o potencial excitado $B^1\Pi_u$. A região hachurada do mapa de FCFs representa as transições que foram excluídas após o corte espectral do laser banda larga.....	46

Figura 12 -	a) Esquema de montagem da AMO, são mostrados as bobinas na configuração anti-Helmholtz e as polarizações dos feixes lasers nos três eixos ortogonais. b) Diagrama de energia do átomo na armadilha magneto-óptica.....	50
Figura 13 -	Imagem de fluorescência de átomos de rubídio aprisionados na AMO.....	51
Figura 14 -	Potencial de aprisionamento da armadilha de dipolo em unidades de temperatura (U_d/K_B). Parâmetros do laser da armadilha: $w_0 = 40\mu\text{m}$, $P_0 = 50\text{W}$	53
Figura 15 -	Desenho esquemático do sistema de vácuo onde o experimento foi realizado. A parte 1 indica os fornos atômicos onde a amostra de rubídio é aquecida a aproximadamente 100°C . Em seguida, o gás atômico com alta energia cinética entra no desacelerador Zeeman (parte 2) com uma velocidade por volta de 300 m/s e chegam a câmara de ultra-alto vácuo (parte 3) com uma velocidade de alguns poucos m/s . Na câmara 3, a pressão é da ordem de 10^{-11} Torr , fornecendo o ambiente adequado para o funcionamento das armadilhas ópticas.....	55
Figura 16 -	Transições eletrônicas da linha D2 de ambos isótopos de rubídio. Os feixes de aprisionamento são representados pelas linhas vermelhas e os feixes de rebombeio correspondem às setas verdes.....	57
Figura 17 -	Montagem óptica do sistema de lasers em 780 nm para geração dos feixes da AMO e do desacelerador Zeeman.....	59
Figura 18 -	Espectroscopia de absorção saturada da linha D2 do rubídio, $ 5S_{1/2}\rangle \rightarrow 5P_{3/2}\rangle$	60
Figura 19 -	Potenciais moleculares envolvidos no processo de fotoassociação induzido pelo amplificador de fibra alimentado pelo laser de diodo. A seta 1 representa a excitação do par atômico de rubídio ao nível rovibracional de fotoassociação $0_u^+(\nu, J)$. A seta 2 representa a emissão espontânea das moléculas fotoassociadas aos níveis do potencial eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+(\nu_x, J_x)$	62
Figura 20 -	FCFs entre o último nível vibracional do estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$, antes da assíntota $5S_{1/2} + 5S_{1/2}$, e níveis vibracionais do estado 0_u^+ . Em azul, os níveis acessíveis pelo laser de fotoassociação.....	63
Figura 21 -	Mapa dos FCFs entre os níveis vibracionais dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ envolvidos no processo de resfriamento vibracional por bombeamento óptico. A linha vermelha tracejada representa o corte de frequências o DSL. Portanto, transições acima dessa linha foram excluídas do experimento.....	65
Figura 22 -	Representação esquemática da montagem óptica para geração do feixe de luz de alta potência (50 W).....	66
Figura 23 -	Espectros resultantes da combinação do laser e do DSL. As linhas verticais representam as energias de transição dos níveis vibracionais $\nu_x = 0, 1, 2$ do $X^1\Sigma_g^+$ ao nível vibracional $\nu = 0$ do estado acoplado 0_u^+ . A transição $0 - 0$ foi excluída do espectro amplificado.....	67
Figura 24 -	Imagem de fluorescência dos átomos de rubídio aprisionados na armadilha de dipolo.....	68
Figura 25 -	Sinal de tempo de voo dos íons atômicos e moleculares. A luz espalhada do laser pulsado de ionização define o tempo inicial. O sinal de Rb^+ aparece aproximadamente em $7\text{ }\mu\text{s}$ e Rb_2^+ próximo a $10\text{ }\mu\text{s}$	69

Figura 26 -	Laser de corante pulsado para fotoionização de átomos e moléculas. (1) Célula do oscilador do laser. (2) Célula do amplificador do laser. (3) Grade de difração com ângulo sintonizável.....	70
Figura 27 -	Laser usado na espectroscopia de depleção para resolver as estruturas rotacionais do nível vibracional fundamental $v_x = 0$. (a) Projeto no software SolidWorks. (b) Laser construído.....	71
Figura 28 -	Curvas de potenciais envolvidos na produção e detecção de Rb_2 no nível vibracional $v_x = 0$. Seta 1, Fotoassociação e bombeamento óptico através dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ . Seta 2, ionização do Rb_2 através dos potenciais acoplados $(2)^1\Sigma_g^+-(2)^3\Pi_u$. Seta 3, espectroscopia de depleção das moléculas $v_x = 0, J_x$	72
Figura 29 -	Desenho esquemático da vista superior da câmara de aprisionamento de ultra-alto vácuo. Os feixes cruzados de alta potência são responsáveis por formarem moléculas no estado fundamental a partir de átomos aprisionados na AMO, além deles funcionarem como uma armadilha de dipolo para átomos e moléculas. O laser de REMPI ioniza as moléculas que são aceleradas e detectadas pelo Channeltron. O laser de depleção é aplicado para resolver as estruturas rotacionais das moléculas no estado $v_x = 0$	73
Figura 30 -	Sequência temporal para os espectros da fluorescência atômica da AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. O laser de rebombeio é modulado a uma taxa de 500 Hz.....	76
Figura 31 -	Fluorescência da AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. Onde as estruturas rotacionais $J=0$ e 1 dos níveis vibracionais $v = 137$ e 138 do potencial 0_u^+ foram observados.....	77
Figura 32 -	Sequência temporal para de detecção de íons de Rb_2^+ pela técnica de REMPI.....	79
Figura 33 -	Espectro de íons (vermelho) e fluorescência da AMO (preto) do estado vibracional $v = 138$. Cada ponto no espectro de íons é a contagem total de Rb_2^+ em 200 pulsos do laser de ionização cuja frequência foi sintonizada em $20851,14\text{ cm}^{-1}$ ($479,59\text{ nm}$)..	80
Figura 34 -	Número de Rb_2^+ como função da intensidade do laser de fotoassociação com $I_0 \sim 4\text{ MW/cm}^2$. No <i>inset</i> , número de Rb_2^+ como função da intensidade do laser de ionização (REMPI).....	81
Figura 35 -	Tempo de vida de átomos de rubídio na armadilha de dipolo para duas frequências do laser de aprisionamento. Em vermelho, o laser foi sintonizado sobre uma ressonância de fotoassociação ($9379,52\text{ cm}^{-1}$) e em preto, fora de ressonância ($9340,41\text{ cm}^{-1}$).....	82
Figura 36 -	Espectroscopia de REMPI $1 + 1$ com o laser de fotoassociação sintonizado em $9379,52\text{ cm}^{-1}$. Os espectros estão associados as transições de níveis do $X^1\Sigma_g^+$ para níveis dos estados $(2)^1\Sigma_u^+-(2)^3\Pi_u$. (a) Sem o bombeamento óptico e (b) com o bombeamento óptico induzido pela luz banda larga amplificada proveniente do diodo superluminescente. Em (b) as transições são numeradas de 1 a 11, e também identificadas no espectro (a).....	85

Figura 37 -	(a) As energias de experimentais são comparadas com as energias de transição teóricas do nível fundamental $v_x = 0$ para os níveis vibracionais de 70 a 80 dos potenciais $(2)^1\Sigma_u^+ - (2)^3\Pi_u$. (b) Comparação entre os FCFs (eixo vertical à esquerda) com as amplitudes dos picos experimentais (eixo vertical à direita).....	86
Figura 38 -	Momentos de dipolo de transição ao quadrado entre o nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ e os níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$	88
Figura 39 -	Função de distribuição cumulativa para decaimento do nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ aos níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$. Gerando números entre 0 e 1 conseguimos simular a emissão do nível $v = 138$ aos níveis v_x	89
Figura 40 -	Distribuição vibracional no potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ resultante de 5000 emissões oriundas do nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ . Esta distribuição v_x reproduz o formato da Figura 38.....	90
Figura 41 -	Distribuição vibracional estacionária no estado $X^1\Sigma_g^+$ após 17 ciclos de absorção devido ao alargamento por potência do feixe de fotoassociação.....	92
Figura 42 -	Simulação do bombeamento óptico pela luz banda larga mais o laser de fotoassociação. a) Distribuição da população molecular nos níveis vibracionais v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ como função do ciclo de bombeamento óptico. b) Fração do número de moléculas no nível vibracional $v_x = 0$ como função do ciclo de bombeamento óptico.....	93
Figura 43 -	Espectroscopia de depleção ($v_x = 0, J_x \rightarrow v_B = 0, J_B$) com o laser de ionização sintonizado em $20966,9 \text{ cm}^{-1}$ (pico 10). As linhas verticais mostram as posições esperadas segundo a espectroscopia da referência (89).....	94
Figura 44 -	Evolução da população de moléculas no nível vibracional fundamental ($v_x = 0$) como função do tempo durante o estágio de carregamento (abaixo de 1s, AMO ligada), e quando a AMO é desligada (acima de um segundo), refletindo a perda na armadilha de dipolo. As linhas vermelhas são ajustes de funções exponenciais..	96
Figura 45 -	Espectro da luz banda larga de alta potência responsável pela formação e aprisionamento de moléculas de Rb_2 no estado fundamental.....	97
Figura 46 -	a) Projeto da câmara desenvolvido no software Inventor AutoDesk. b) Foto do experimento de feixe de moléculas. 1 – Forno atômico (400°C). 2 – Câmara de colimação do feixe atômico e molecular. 3 – Válvula pneumática. 4 – Câmara de detecção. 5 – Detector de íons (Channeltron). 6 – Bomba difusora.....	100
Figura 47 -	Diagrama de energia da molécula de Rb_2 mostrando uma excitação ressonante do estado fundamental ao estado $B^1\Pi_u$ (seta vermelha) seguido pela fotoionização com o laser de 532 nm (seta verde).....	101
Figura 48 -	Espectro de ionização do feixe molecular de Rb_2 através dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Pi_u$. As linhas verticais hachuradas apresentam as posições das energias das transições vibracionais $v_x \rightarrow v_B$ (88,89).....	102
Figura 49 -	Curva da potência do laser de corante pulsado como função da sua frequência.....	104
Figura 50 -	Comparação entre o espectro experimental e o espectro modelado.....	105
Figura 51 -	Populações vibracionais (a) e rotacionais (b) do feixe molecular de Rb_2 estimadas pela comparação entre o espectro experimental e o modelo.....	106

Figura 52 -	Cavidade de um laser FSF.....	107
Figura 53 -	Linhas rotacionais da transição $v_x = 0 \rightarrow v_B = 0$. Para que as moléculas de Rb_2 sejam bombeadas para $J_x = 0$ o espectro luminoso não deve conter frequências superiores a $14660,33 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, frequências à direita da linha vermelha hachurada devem ser excluídas do espectro luminoso.....	108
Figura 54 -	Deslocamento Zeeman dos níveis de energia da transição $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B = 0, J_B = 1)$	110
Figura 55 -	Estados moleculares envolvidos no processo de desaceleração <i>Zeeman</i> . 1) Caso a molécula esteja em $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$, ela interage com o feixe de desaceleração em 682 nm (seta vermelha). 2) Quando a molécula decai em um estado $v_x \geq 1$, ela passa a interagir com a luz banda larga de rebombeio (seta rosa), até decair novamente em $v_x = 0$	111
Figura 56 -	Simulação do processo de desaceleração das moléculas. Perfil do campo magnético usado na simulação em vinho e velocidade como função da posição em azul.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Moduladores acusto-ópticos.....	59
Tabela 2 - Transições acessíveis pelo laser de fotoassociação.....	63
Tabela 3 - Posições das transições experimentais e teóricas da Figura 37 (a).....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FCF	Fator de Franck-Condon
AMO	Armadilha magneto-óptica
MAO	Modulador acusto-óptico
TA	<i>Tapered amplifier</i>
DSL	Diodo superluminescente
FSF	<i>Frequency-shifted feedback</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	MOLÉCULAS FRIAS	27
2.1	Por que resfriar moléculas?	27
2.2	Fundamentos de moléculas diatômicas	29
2.2.1	Aproximação de Born-Oppnheimer	29
2.2.2	Princípio de Franck-Condon	31
2.2.3	Casos de acoplamentos de Hund (a) e (c)	33
2.3	Técnicas experimentais para obtenção de moléculas frias	37
2.3.1	Desaceleração de feixes moleculares usando campos elétricos e magnéticos.....	38
2.3.2	Desaceleração a laser de moléculas	39
2.3.3	Resfriamento usando gases inertes (<i>buffer gas cooling</i>).....	41
2.3.4	Magnetoassociação	42
2.3.5	Fotoassociação	43
3	O EXPERIMENTO	47
3.1	Armadilhas ópticas: abordagem teórica	47
3.1.1	Armadilha magneto-óptica.....	47
3.1.2	Armadilha óptica de dipolo.....	51
3.2	Aparato experimental	54
3.2.1	O sistema de vácuo.....	54
3.2.2	Sistema óptico da AMO de rubídio (780 nm).....	56
3.2.3	Feixe de luz de alta potência: formação de moléculas e armadilha óptica de dipolo.....	61
3.2.4	Deteção de moléculas no estado fundamental.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	Fotoassociação de moléculas frias induzida por um laser de fibra	75

4.1.1	Ressonâncias de fotoassociação por perda atômica na AMO.....	75
4.1.2	Espectro de ionização como função da frequência do laser de fotoassociação.....	78
4.1.3	Sinal de moléculas como função das intensidades dos lasers de fotoassociação e ionização.....	80
4.1.4	Evolução da população atômica na armadilha de dipolo como função da frequência do laser da armadilha.....	81
4.2	Produção de moléculas no estado vibracional fundamental ($v_x = 0$).....	83
4.2.1	Resfriamento vibracional por bombeamento óptico	83
4.2.2	Simulação do resfriamento vibracional por bombeamento óptico.....	87
4.2.3	Espectroscopia de depleção do nível vibracional fundamental $v_x = 0$	93
4.3	Carregamento contínuo de moléculas no estado fundamental em uma armadilha de dipolo	95
5	DESACELERAÇÃO DE UM FEIXE DE MOLÉCULAS ALCALINAS.....	99
5.1	Feixe molecular de rubídio.....	99
5.2	Produção de um feixe molecular no estado rovibracional fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0)$ por bombeamento óptico.....	106
5.3	Proposta de um desacelerador <i>Zeeman</i> para um feixe de moléculas quentes.....	109
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	115
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A – LISTA DE PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

A matéria e sua complexidade sempre intrigou a humanidade, e é uma das principais motivações dos estudos em física e ciências básicas em geral. Na História, muitos pensadores e filósofos propuseram modelos e teorias para descrever a matéria. A hipótese do atomismo criada na Índia e na Grécia Antigas afirmava que os menores componentes da matéria eram corpúsculos indivisíveis em movimento no vazio infinito. (1) No final do século 18, John Dalton defendeu que a matéria era composta de minúsculas partículas esféricas homogêneas e indestrutíveis chamadas de átomos. Quase um século depois, o descobrimento dos elétrons por J. J. Thomson mostrou que a hipótese do átomo ser uma partícula fundamental estava equivocada. Subsequentemente, o modelo atômico passou por um intenso desenvolvimento ao longo do século 20. Os resultados experimentais obtidos por Ernest Rutherford evidenciaram a existência do núcleo atômico constituído por cargas elétricas positivas. Além disso, neste período os cientistas começaram a observar muitos fenômenos que não podiam ser explicados com as leis da física clássica, como por exemplo, o espectro emitido pela radiação térmica de um corpo, dando assim origem à mecânica quântica.

A análise feita por Einstein, em 1917, sobre a transferência de momento devido ao processo de espalhamento de fótons pelos átomos e moléculas, (2) marcou o início do estudo moderno na área de física atômica e molecular. A construção do primeiro laser em 1960 pelo físico Theodore H. Maiman e a dedução da expressão para pressão de radiação em sistemas atômicos no ano de 1979 (3) por Cook possibilitaram que inúmeros experimentos fossem realizados para estudar e manipular átomos usando pressão de radiação nas próximas décadas.

Desde a primeira demonstração do melaço óptico (4) e da armadilha magneto-óptica, (5) resfriamento e aprisionamento a laser de átomos neutros têm sido aplicados em diversas investigações em física fundamental tais como condensados de Bose-Einstein, (6) gases de Fermi degenerados, (7) relógios atômicos em redes ópticas, (8) etc. Ademais, átomos frios em redes ópticas têm atraído um interesse especial dos pesquisadores nas últimas décadas, (9-10) principalmente pela possibilidade de se construir um computador quântico com átomos neutros. (11)

A maioria das técnicas de resfriamento e aprisionamento a laser foram desenvolvidas para átomos neutros. Estender essas técnicas à criação de moléculas frias não é uma tarefa trivial devido aos complexos graus de liberdade que elas possuem, tais como graus de liberdade de rotação e vibração. Isso dificulta a aplicação dos métodos de resfriamento a laser, que dependem de muitos ciclos de absorção e emissão espontânea de fótons. No caso de resfriamento a laser para moléculas, o fóton absorvido tem grande chance de ser reemitido em outro comprimento de onda, fazendo com que a molécula decaia em um estado rovibracional diferente do inicial. Consequentemente, a molécula deixa rapidamente de interagir com o laser e o processo de resfriamento é cessado. Contudo, a rica estrutura interna molecular abre a possibilidade de se explorar fenômenos físicos muito interessantes. Por exemplo, surpreendentemente, é ainda muito difícil prever teoricamente os níveis de energia de moléculas diatômicas. Além disso, muitos estudos e aplicações são possíveis a partir de uma amostra fria e densa de moléculas. Como a exploração de uma química fria, onde as reações químicas são controláveis em nível quântico. (12–14) Uma outra alternativa de forte interesse, é usar o momento de dipolo permanente das moléculas heteronucleares para investigar interações anisotrópicas de longo-alcance. Essas propriedades intrínsecas das moléculas abrem um vasto campo de novas aplicações.

Neste contexto, inúmeros esforços têm sido feitos para tentar desacelerar e resfriar moléculas. Entre as principais técnicas aplicadas para geração de moléculas frias podemos citar a desaceleração por efeito *Stark* ou *Zeeman* e a desaceleração e resfriamento a laser de algumas moléculas específicas como SrF, CaF e YO. Também é possível criar moléculas frias a partir de átomos aprisionados, pelas técnicas de magnetoassociação e fotoassociação. As descrições dessas técnicas estão presentes no capítulo 2.

Neste sentido, nosso laboratório no Instituto de Física de São Carlos da USP (Laboratório de Interações Atômicas - LIA) tem trabalhado para aprimorar e desenvolver métodos de produção e aprisionamento de moléculas ultrafrias numa armadilha óptica de dipolo. (15) A hipótese da fotoassociação foi usada para explicar a perda por colisão entre dois átomos em uma armadilha de dipolo banda larga ($\Delta\lambda = 2$ nm) com comprimento de onda centrado em $\lambda = 1071$ nm. (16) Para melhor investigar o fenômeno,

montamos uma armadilha óptica de dipolo cujo comprimento de onda era sintonizável na faixa de 1062 a 1070 nm. Assim, conseguimos realizar a espectroscopia de fotoassociação e observar a perda colisional entre dois átomos na armadilha de dipolo. Além disso, pudemos transferir as moléculas fotoassociadas para o estado vibracional fundamental absoluto $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$ e aprisioná-las na mesma armadilha de dipolo que era responsável por criá-las.

A presente tese está dividida nas seguintes partes. No capítulo 2 é feita uma revisão dos conceitos fundamentais de moléculas diatômicas, necessários para compreender e interpretar os dados coletados nos experimentos. Assim, neste capítulo, iniciamos com uma seção de motivações. Em seguida, apresentamos a aproximação de Born-Oppenheimer e o princípio de Franck-Codon, o qual está diretamente relacionado à probabilidade de transição entre níveis vibracionais de estados eletrônicos distintos. Também temos as descrições dos acoplamentos dos momentos angulares das moléculas diatômicas nos casos de Hund (a) e (c). Ainda no capítulo 2, há uma breve apresentação e revisão das principais técnicas para obtenção de moléculas frias.

Como nesse trabalho as moléculas frias são formadas a partir dos átomos aprisionados nas armadilhas ópticas, iniciamos o capítulo 3 explicando o princípio de funcionamento da armadilha magneto-óptica e da armadilha óptica de dipolo elétrico. Em seguida, apresentamos todo o aparato experimental usado para realizar os experimentos, onde estão incluídos o sistema de ultra-alto vácuo e as montagens dos lasers. Também é mostrada a montagem do feixe de luz de alta potência, que é responsável pela formação e carregamento das moléculas diatômicas no estado vibracional fundamental absoluto na armadilha óptica de dipolo cruzada.

Os resultados e discussões encontram-se no capítulo 4. Nele está presente os espectros de fotoassociação de curto-alcance e a demonstração do resfriamento vibracional das moléculas ao nível $v_x = 0$ pela técnica de bombeamento óptico usando o feixe de luz de alta potência. Adicionalmente, o feixe de luz de alta potência funcionou como uma armadilha óptica de dipolo para os átomos e as moléculas, e seus tempos de vida de aprisionamento foram medidos. Foi observada a perda por colisão entre dois átomos na armadilha de dipolo, confirmando assim que esse efeito deve-se principalmente ao fenômeno de formação de moléculas por fotoassociação. O tempo de

aprisionamento das moléculas na armadilha de dipolo está limitada pelo espalhamento de fótons não ressonantes oriundos do feixe de luz banda larga. Também foi desenvolvida uma simulação de Monte Carlo para melhor compreendermos as etapas do processo de resfriamento vibracional das moléculas ao nível fundamental $v_x = 0$ pelo bombeamento óptico.

O experimento de feixe molecular de rubídio é mostrado no capítulo 5. Na primeira parte deste capítulo são apresentados os aparatos utilizados na montagem experimental para gerar o feixe de moléculas de rubídio. A distribuição rovibracional das moléculas de Rb_2 no feixe foi caracterizada pela comparação entre o espectro experimental medido e nosso modelo teórico. Em seguida, propomos um método experimental para resfriar os graus de liberdade de vibração e rotação dessas moléculas. Por último, implementamos uma simulação de desaceleração das moléculas no feixe por um desacelerador *Zeeman*.

No capítulo 6 concluímos, resumizando os principais resultados e discussões desta tese. Este capítulo de fechamento, é também dedicado à apresentar a versatilidade e possíveis aplicações da técnica desenvolvida para criar e capturar moléculas no nível fundamental usando um feixe de luz de alta potência. Onde mostramos que a técnica pode ser usada para formar moléculas diatômicas heteronucleares no estado fundamental a partir de duas armadilha magneto-ópticas de espécies atômicas distintas. E o fato da armadilha de dipolo capturar tanto átomos quanto moléculas, permite que novos estudos envolvendo colisões do tipo átomo-molécula e molécula-molécula no regime de temperaturas ultrafrias sejam realizados.

2 MOLÉCULAS FRIAS

No capítulo 2, nós discutimos os tópicos teóricos básicos sobre moléculas diatômicas. Esta breve revisão dos conceitos da teoria quântica de moléculas são fundamentais para a implementação do nosso experimento, e também para a análise e interpretação dos resultados obtidos nesse trabalho.

Na seção 2.1 apresentamos algumas promissoras aplicações oriundas de amostras moleculares frias que inspiram o desenvolvimento e a pesquisa nesta área. Na seção 2.2 é feita uma breve descrição da aproximação de Born-Oppenheimer e do princípio de Franck-Condon, que está diretamente relacionado à força de acoplamento entre níveis vibracionais de estados eletrônicos distintos. Além disso, também são mostrados os casos de Hund (a) e (c), que descrevem o acoplamento entre o movimento dos elétrons e a rotação dos núcleos da molécula em torno do seu centro de massa. Finalizamos este capítulo na seção 2.3, onde são mostradas as principais técnicas experimentais empregadas para resfriar e produzir moléculas no regime de baixíssimas temperaturas.

2.1 Por que resfriar moléculas?

O controle quântico de átomos ultrafrios usando campos ópticos e magnéticos foram cruciais para o avanço e melhor compreensão da mecânica quântica e para criação de dispositivos metrológicos, tais como relógios atômicos que são usados em sistemas de GPS. Os esforços atuais são dedicados ao uso desses sistemas controláveis para simular, por exemplo, supercondutividade, mas essa e outras aplicações exigem que as partículas dentro do sistema interajam umas com as outras. Átomos neutros não interagem fortemente entre si. Uma alternativa é excitar o átomo a um estado de Rydberg para que eles interajam por forças do tipo dipolo-dipolo. Entretanto, o curto tempo de vida dos átomos de Rydberg é um dos principais fatores limitantes. Então, uma outra alternativa é usar uma amostra fria de moléculas. Em oposição aos átomos, moléculas podem ter um momento de dipolo elétrico permanente, o que lhes permite interagir naturalmente entre si através de forças de dipolo. (17)

A complexidade dos níveis de energia das moléculas dão origem a fenômenos que não estão presentes nos átomos. A rica estrutura e propriedades moleculares podem aumentar efeitos de violação de certos tipos de simetrias discretas (carga e paridade), em comparação com casos análogos em átomos, tornando moléculas valiosas para testes em física fundamental. (18–21) Na busca por um momento de dipolo elétrico permanente do elétron, (22-23) a sensibilidade da medição pode ser bastante aprimorada devido aos campos elétricos internos muito grandes das moléculas polares. Além do mais, moléculas diatômicas podem ser usadas para melhorar nossa capacidade de detectar pequenas quantidades físicas. (24) Dessa maneira, vários experimentos foram propostos e realizados com o objetivo de detectar possíveis variações de constantes fundamentais ao longo do tempo, tais como a constante de estrutura hiperfina (α) e a razão entre a massa do elétron e a massa do próton (m_e/M_p). (25–27) Portanto, medidas de ultraprecisão usando amostras moleculares frias estão permitindo inúmeros progressos em física fundamental.

Além de testes fundamentais, muitas outras aplicações científicas e tecnológicas são possíveis com moléculas frias. Moléculas heteronucleares são altamente sensíveis a campos elétricos externos, devido aos seus momentos de dipolo elétrico permanentes. Isso permite, por exemplo, que as taxas de reações químicas ultrafrias sejam precisamente controladas mudando as orientações dos momentos de dipolo das moléculas. (28)

Moléculas polares também têm diversas propriedades que as fazem atrativas para processamento de informação quântica. Elas possuem estados internos com longos tempos de vida que podem ser usados para armazenar informações quânticas. Além disso, a velocidade das operações lógicas em informação quântica depende das forças de interações entre os *bits* quânticos (*qubits*). Assim, a natureza de longo alcance da interação dipolo-dipolo fortalece o uso de moléculas polares como *qubits*, expandindo as possibilidades de aplicações delas em computação e informação quântica. Dessa maneira, foram propostos sistemas que usam moléculas como *qubits* tanto aprisionadas em redes ópticas (29) quanto integradas em circuitos eletrônicos. (30) A manipulação dos *qubits* moleculares é feita basicamente via auxílio de campos elétricos DC e microondas. Em adição, outras aplicações de grande interesse que fazem uso de moléculas frias

foram propostas, onde estão inclusas simulações de sistemas de matéria condensada, (31) transições de fase quântica, (32) espectroscopia de alta resolução, (33) e outros. (34)

2.2 Fundamentos de moléculas diatômicas

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma função de onda descreve o comportamento de um sistema eletrônico. No entanto, apesar da sua grande utilidade, não é possível obter a solução exata analítica da equação de Schrödinger para um sistema eletrônico qualquer com o ferramental teórico existente. Por isso, durante décadas, surgiram vários tipos de aproximações usadas em problemas importantes, que possibilitam, ainda que de forma aproximada, inferir algum tipo de comportamento dos sistemas aos quais não se é possível obter soluções exatas.

Na dinâmica molecular, é comum considerar dois átomos (dois núcleos) movendo-se sob a ação de um potencial eletrônico. Esse argumento é baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, que se baseia em uma aproximação adiabática. De acordo com essa aproximação, é possível desacoplar os movimentos dos núcleos e dos elétrons da molécula, simplificando o problema de muitos-corpos originalmente muito complicado. Iniciamos com o Hamiltoniano de um sistema de dois núcleos de massa M_A e elétrons de massa m_e interagindo por forças eletroestáticas:

$$\hat{H} = - \sum_A \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - r_i|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética dos núcleos, o segundo termo é a energia cinética dos elétrons, o terceiro termo é a atração entre os elétrons e os núcleos, a repulsão núcleo-núcleo é representada no quarto termo e o quinto termo é a repulsão entre os elétrons. As somas em i referem-se aos elétrons e as letras A e B referem-se aos núcleos.

Para encontrar os autoestados e autovalores do Hamiltoniano da molécula expressa pela Equação 1, é aplicado a aproximação de Born-Oppenheimer. Ela fundamenta-se na enorme diferença entre as massas dos núcleos e a massa do elétron, a massa do núcleo é no mínimo duas mil vezes maior que a massa do elétron. Assim, os núcleos podem ser tratados como estacionários na perspectiva dos elétrons. Isso permite que a função de onda total do sistema seja separada em dois fatores, um nuclear e um eletrônico, e que a função de onda eletrônica seja calculada para uma distância internuclear R fixa.

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r, R)\chi_n(R) \quad (2)$$

A equação de Schrödinger da parte eletrônica do sistema é:

$$\hat{H}_e\psi_e(r, R) = \left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - r_i|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \psi_e(r, R) = E_e(R)\psi_e(r, R) \quad (3)$$

Os autovalores $E_e(R)$ da Equação 3 dão origem aos estados eletrônicos da molécula, também chamados, de potenciais moleculares. Eles são então usados na equação nuclear para calcular o movimento dos núcleos.

$$\hat{H}_n\chi_n(R) = \left\{ -\sum_A \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + E_e(R) \right\} \chi_n(R) = E_n\chi_n(R) \quad (4)$$

As soluções da Equação 4 correspondem a vários níveis quânticos vibracionais com energias E_n e funções de onda $\chi_n(R)$ de um potencial molecular atrativo $E_e(R)$. Os números quânticos vibracionais são geralmente rotulados pelo símbolo v e corresponde aos números de nós na função de onda do nível vibracional v . Mais detalhes da aproximação de Born-Oppenheimer podem ser encontrados nas referências. (35-36)

2.2.2 Princípio de Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon fornece uma descrição para as intensidades de transições radiativas entre estados eletrônicos moleculares e desempenha um papel importantíssimo nas análises dos resultados obtidos nesse trabalho. O princípio de Franck-Condon foi primeiro proposto qualitativamente por James Franck em 1926, (37) e aprimorado por Edward Condon em 1928, (38) que incluiu as expressões matemáticas da teoria da mecânica quântica. A afirmação clássica do princípio de Franck-Condon diz que a transição do elétron em uma molécula é tão rápida em comparação ao movimento dos núcleos que, imediatamente após a transição, os núcleos ainda possuem as mesmas posição e velocidade relativas.

Com o uso da mecânica quântica, é possível calcular as probabilidades de transição entre níveis vibracionais de estados eletrônicos distintos. Transições radiativas são determinadas pelos elementos de matriz μ_{fi} do operador de dipolo elétrico $\vec{\mu}$, definido por:

$$\mu_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle = \int \Psi_f \vec{\mu} \Psi_i d\tau \quad (5)$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_n = -\sum_i e \vec{r}_i + \sum_A e \vec{R}_A \quad (6)$$

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer, as funções de ondas correspondentes às dinâmicas eletrônica e nuclear são desacopladas da forma $\Psi(r, R) = \psi_e(r, R) \varphi_v(R)$ e permite que o elemento de matriz seja expandido, resultando em:

$$\mu_{fi} = \int \psi_{e'} \vec{\mu}_e \psi_{e''} d\vec{r} \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} d\vec{R} = \overline{M_e(R)} \langle v' | v'' \rangle \quad (7)$$

Onde o termo $\overline{M_e(R)} = \int \psi_{e'} \vec{\mu}_e \psi_{e''} d\vec{r}$ é a porção eletrônica do momento de transição, que em primeira aproximação pode ser considerado independente da separação internuclear R e fornece as regras de seleção para transições entre estados eletrônicos. A sobreposição das funções de ondas expressa pelo produto $\langle v' | v'' \rangle = \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} d\vec{R}$ indica

a intensidade da transição de um nível vibracional de um estado eletrônico a um nível vibracional de outro estado eletrônico. O quadrado da sobreposição dos níveis vibracionais é chamado fator de Franck-Condon (FCF) e é diretamente proporcional à probabilidade de transição.

$$FCF_{v'v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2 = \left| \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} d\vec{R} \right|^2 \quad (8)$$

A soma dos FCFs de um nível v' de um estado a todos níveis v'' de outro estado obedece a regra:

$$\sum_{v''} FCF_{v'v''} = \sum_{v''} |\langle v' | v'' \rangle|^2 = \sum_{v''} \langle v' | v'' \rangle \langle v'' | v' \rangle = 1 \quad (9)$$

Uma representação esquemática de dois estados eletrônicos com as funções de ondas associadas a alguns de seus níveis vibracionais é apresentada na Figura 1. Note que a função de onda do nível vibracional $v'' = 0$ está melhor sobreposta com a função de onda do nível $v' = 1$, conseqüentemente, a transição $v'' = 0 \leftrightarrow v' = 1$ possui o maior FCF.

Figura 1 – Representação esquemática de dois potenciais eletrônicos moleculares, onde a melhor sobreposição para a função de onda do nível vibracional $v'' = 0$ ocorre com o nível $v' = 1$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.3 Casos de acoplamentos de Hund (a) e (c)

Na espectroscopia de moléculas diatômicas, os casos de acoplamento de Hund são descrições idealizadas do acoplamento entre os momentos angulares dos elétrons e o movimento de rotação dos núcleos em torno do centro de massa da molécula.

No caso de Hund (a), o movimento eletrônico está fortemente acoplado ao eixo internuclear da molécula. O momento angular orbital $\vec{L}$ e o spin eletrônico $\vec{S}$ mudam de direção, pois precessionam em torno do eixo que une os núcleos. Entretanto, suas projeções $\vec{\Lambda}$ e $\vec{\Sigma}$ são constantes em magnitude e direção e são consideradas bons números quânticos. Assim, o momento angular $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$ é conservado e soma-se ao vetor $\vec{N}$ de rotação dos núcleos em volta do centro de massa, dando origem ao momento angular total da molécula $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N}$. O caso de Hund (a) está representado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama dos momentos angulares de uma molécula diatômica no caso de Hund (a). No caso de Hund (a) Λ , S , Σ , Ω e J são bons números quânticos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, no caso de Hund (a), os estados eletrônicos das moléculas diatômicas são escritos na forma:

$$\alpha^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (10)$$

Onde os valores de $\Lambda = 0, 1, 2$ e $3...$ são representados pelas letras gregas Σ, Π, Δ e $\Phi...$, respectivamente. Para uma molécula diatômica constituída por dois átomos alcalinos, o spin eletrônico total pode ser $S = 0$ (singleto) ou $S = 1$ (triplete). A letra α é o nome do estado eletrônico ou o número quântico principal do estado, onde $\alpha = X$ é o estado fundamental. Os estados singletos são rotulados por letras maiúsculas $\alpha = A, B, C, D$, enquanto os estados tripletos são designados por letras minúsculas $\alpha = a, b, c, d$. Os símbolos $+/-$ são as paridades de reflexão da função de onda eletrônica (ψ_e) em relação a um plano arbitrário que contem o eixo internuclear, e só são usados para descrever estados com momento angular nulo ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 0$, ou seja, estados Σ). A reflexão da função de onda dos elétrons em torno do centro de massa é representada pelas letras g (*gerade*) ou u (*ungerade*). É importante notar que a simetria g/u só é válida para moléculas diatômicas homonucleares. Uma transição entre estados

eletrônicos permitida por dipolo elétrico deve obedecer as seguintes regras de seleção: $\Delta\Lambda = -1, 0$ ou $+1$, $\Delta S = 0$, e para transições entre estados Σ , temos $+\leftrightarrow +$ ou $-\leftrightarrow -$. Além do mais, no caso de moléculas homonucleares deve haver a troca da paridade ($g \leftrightarrow u$). Na Figura 3 é mostrado os potenciais eletrônicos da molécula de $^{85}\text{Rb}_2$ no caso de Hund (a) relevantes a este trabalho.

Figura 3 – Potenciais de $^{85}\text{Rb}_2$ no caso de Hund (a) relevantes a este trabalho.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso de Hund (c), o acoplamento da interação entre os vetores $\vec{S}$ e $\vec{L}$ (spin-órbita) é mais forte que a interação de $\vec{L}$ com o eixo internuclear. Moléculas constituídas por núcleos pesados, que é o caso da molécula de Rb_2 , possuem um forte acoplamento spin-órbita. Desse modo, o acoplamento spin-órbita não pode ser tratado como uma simples perturbação. Assim, os números Λ e Σ não são mais definidos, em vez disso, a soma dos momentos angulares $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$ está acoplada ao eixo internuclear cuja

projeção $\vec{\Omega}$ é conservada. O esquema da Figura 4 representa o caso de Hund (c) com o momento angular resultante da molécula $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N}$.

Figura 4 - Diagrama dos momentos angulares da molécula no caso de Hund (c). No caso de Hund (c) Ω e J são bons números quânticos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como as projeções Λ e Σ perdem seus significados, os estados eletrônicos passam a ser escritos da forma $\Omega_{g/u}^{(+/-)}$. Onde os estados eletrônicos com diferentes Ω são denotados pelos seus números quânticos. Como exemplo, há os estados eletrônicos 0_u^+ , 0_g^- , 1_u , 2_g ... A forte interação spin-órbita mistura os potenciais do caso de Hund (a) gerando novos estados eletrônicos acoplados. Um caso de especial interesse neste trabalho, é o acoplamento entre os estados eletrônicos excitados $A^1\Sigma_u^+$ e $b^3\Pi_u$, formando o estado acoplado 0_u^+ com limite de dissociação em $5S_{1/2} + 5P_{1/2}$. O potencial acoplado 0_u^+ é obtido pela diagonalização da matriz (39,40):

$$H(\Omega = 0_u^+) = \begin{pmatrix} V(A^1\Sigma_u^+) & \Delta_{\Pi\Sigma} \\ \Delta_{\Pi\Sigma} & V(b^3\Pi_u) - \Delta_{\Pi\Pi} \end{pmatrix} \quad (11)$$

onde $V(A^1\Sigma_u^+)$ e $V(b^3\Pi_u)$ são os potenciais no caso de Hund (a) e os termos $\Delta_{\Pi\Sigma}$ e $\Delta_{\Pi\Pi}$ são funções que dependem da separação internuclear R e expressam os efeitos do

acoplamento spin-órbita. Quando $R \rightarrow \infty$ temos que $\Delta_{\Pi\Sigma} \rightarrow \sqrt{2}\Delta/3$ e $\Delta_{\Pi\Pi} \rightarrow \Delta/3$, onde Δ é a separação energética entre as estruturas finas do estado 5P. A Figura 5 mostra o sistema de potenciais $0_u^+(A - b)$ da molécula de Rb_2 resultante do forte acoplamento spin-órbita.

Figura 5 – Efeito da interação spin-órbita nos potenciais $A^1\Sigma_u^+$ e $b^3\Pi_u$ (curvas hachuradas). Os potenciais $0_u^+(P_{1/2})$ e $0_u^+(P_{3/2})$, curvas contínuas, resultam do acoplamento spin-órbita dos estados A e b e formam os sistemas $0_u^+(A - b)$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Técnicas experimentais para obtenção de moléculas frias

Para aplicar o resfriamento a laser em uma partícula, é necessário isolar uma transição fechada entre dois níveis, na qual a partícula absorva e emita fótons sem deixar os estados envolvidos na transição. Isso geralmente é muito complicado no caso de moléculas porque a estrutura molecular é mais complexa que a dos átomos. Dessa maneira, diversas técnicas experimentais foram desenvolvidas para resfriar moléculas e podemos dividi-las em duas categorias. Em uma categoria estão as técnicas de resfriamento direto de amostras moleculares, onde estão inclusas as técnicas que utilizam campos elétricos e magnéticos para desacelerar jatos moleculares, o resfriamento a laser de algumas moléculas específicas que possuem uma transição

óptica quase fechada e as técnicas criogênicas. Na outra categoria, temos as técnicas de magnetoassociação e fotoassociação, que são métodos de se formar moléculas a partir de átomos ultrafrios aprisionados em armadilhas ópticas.

2.3.1 Desaceleração de feixe moleculares usando campos elétricos e magnéticos

A desaceleração de um jato molecular pelo método Stark é baseada na aplicação de um campo elétrico não homogêneo ao longo do eixo de desaceleração. O método pode ser aplicado a todas as moléculas polares. A técnica de desaceleração Stark foi usada pela primeira vez em 1999 e foi capaz de reduzir a velocidade de um feixe molecular de CO de 225 m/s a 98 m/s usando 63 eletrodos. (41) O princípio do método Stark é apresentado na Figura 6. O campo elétrico é gerado usando uma série de eletrodos energizados que criam uma série de colinas de energia potencial. As moléculas perdem parte de suas energias cinéticas durante a subida de uma colina de potencial. Quando elas chegam próximo ao topo, os campos elétricos são alterados para que as moléculas enfrentem novamente a subida de uma nova colina de potencial. A repetição desse processo, ao longo do caminho de expansão do feixe, retarda as moléculas de maneira muito eficiente e a quantidade de energia cinética removida das moléculas é diretamente proporcional ao número de eletrodos. (42) Em experimentos atuais, os pesquisadores conseguem desacelerar feixes moleculares com velocidades iniciais médias de aproximadamente 600 m/s a velocidades finais que correspondem a temperaturas entre 10 mK e 1 K. Este método permite que $10^4 - 10^6$ moléculas sejam capturadas por campos ópticos ao final do processo de desaceleração com uma densidade de $\sim 10^6$ moléculas/cm³. (34)

Figura 6 – Princípio de um desacelerador por efeito Stark. As moléculas no jato perdem energia cinética ao subirem uma colina de energia potencial criada por um gradiente de campo elétrico. Uma vez chegando ao topo do potencial, o campo é alternado e a molécula enfrenta uma nova colina de potencial. O processo é repetido quantas vezes forem necessárias para desacelerar as moléculas.

Fonte: Adaptada de CARR *et al* (34)

Em vez de utilizar campos elétricos, pode-se utilizar campos magnéticos (método *Zeeman*) para resfriar partículas. Entretanto, a desaceleração por campos magnéticos é aplicável apenas aos átomos e às moléculas paramagnéticas e é baseado no mesmo princípio de operação de um desacelerador por efeito *Stark*, mas substituindo o campo elétrico por um campo magnético. Esta técnica foi aplicada pela primeira vez em um jato atômico de hidrogênio, onde os átomos com velocidade inicial média de 313 m/s foram desacelerados a 225 m/s. (43) No caso de moléculas, um aparato constituído por 64 bobinas permitiu desacelerar moléculas de oxigênio (O_2) de 380 m/s a 80 m/s. (44)

2.3.2 Desaceleração a laser de moléculas

Até o momento, três grupos no mundo conseguiram realizar desaceleração e resfriamento de moléculas usando lasers. O princípio de resfriamento da molécula de fluoreto de estrôncio (SrF) foi proposto por Shuman *et al.* em 2009. (45) No ano seguinte, o grupo do prof. David DeMille conseguiu resfriar um jato criogênico de moléculas de SrF a uma temperatura translacional final de 5 mK. (46) A molécula de SrF tem uma transição

quase fechada entre o nível vibracional fundamental $X^2\Sigma^+(v=0)$ e o nível vibracional excitado $A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$ com um FCF de 98% entre esses dois estados. Dessa maneira, foi usado um laser sintonizado na transição $X^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$ para desacelerar a molécula de SrF e mais dois lasers de rebombeio para os estados $X^2\Sigma^+(v=1)$ e $X^2\Sigma^+(v=2)$. Os FCFs favoráveis determinam que após a emissão de 10^5 fótons apenas os três primeiros níveis vibracionais $v=0, 1$ e 2 estarão significativamente populados, o que é suficiente para desacelerar um jato criogênico de SrF. Os níveis de energia envolvidos no processo de resfriamento da molécula de SrF são mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Níveis de energia da molécula de SrF. As setas onduladas representam emissão espontânea de níveis vibracionais $v' = 0$ e 1 . As setas contínuas são os lasers usados para resfriar a molécula. $f_{vv'}$ e $\lambda_{vv'}$ representam, respectivamente, os FCFs e os comprimentos de onda dos lasers usados no experimento.

Fonte: Adaptada de SHUMAN *et al.* (46)

Em 2012, o mesmo grupo realizou um estudo teórico sobre a possibilidade de resfriar a molécula de fluoreto de tálio (TlF). (47) Moléculas de óxido de ítrio (YO) foram inicialmente capturadas em uma armadilha magneto-óptica 2D (48) pelo grupo do prof. Jun Ye e, posteriormente, aprisionadas em uma armadilha magneto-óptica 3D. (49) O

grupo de Ed Hinds no *London College* aplicou com sucesso o método de resfriamento a laser à molécula de fluoreto de cálcio (CaF). (50) Todas moléculas aqui citadas são casos excepcionais e possuem uma característica em comum. O FCF entre o estado fundamental e o estado excitado usado para resfriar a molécula é de quase 100%, ou seja, a transição usada para o resfriamento da molécula é praticamente vertical. Este fator simplifica experimentalmente o processo de resfriamento a laser da molécula, pois diminui o número de lasers necessários para rebombear a molécula ao nível fundamental.

2.3.3 Resfriamento usando gases inertes (*buffer gas cooling*)

Outro método poderoso e versátil de preparar moléculas frias é o *buffer gas cooling*, que consiste no resfriamento de moléculas via colisões com átomos inertes criogênicos e foi implementado pela primeira vez pelo grupo de J. M. Doyle em 1998. (51) Essa técnica, diferentemente de outras descritas neste capítulo, não depende se a molécula possui um momento de dipolo elétrico ou de uma transição óptica específica. O método de *buffer gas cooling* pode ser aplicado a praticamente qualquer molécula, independentemente de sua composição atômica; o único requisito é que a molécula sobreviva as múltiplas colisões com átomos inertes de baixa energia. O resfriamento com um gás inerte foi aplicado a uma grande variedade de espécies atômicas e moleculares, tais como Cr, Mn, N, CaH, CaF, NH, entre outras. (52–55) A temperatura típica alcançada pelas moléculas resfriadas por essa técnica está por volta de 1 K, conseguindo densidades moleculares maiores que 10^9 cm^{-3} . Moléculas que possuem um momento magnético podem ser facilmente confinadas em uma armadilha magnética criada por um par de bobinas na configuração anti-Helmholtz. (56) Isso permitiu que colisões entre moléculas e átomos de He fossem estudadas. (57) Por outro lado, o gás inerte de fundo pode ser um problema em certos experimentos de colisões moleculares. Para moléculas com momento magnético relativamente grande, a força magnética de aprisionamento pode ser suficiente para segurar as moléculas na armadilha enquanto o gás inerte é sugado da região de aprisionamento por bombas de vácuo. A principal desvantagem da técnica é a altíssima complexidade dos aparatos, que cresce rapidamente com o decréscimo da temperatura final da amostra. (34)

2.3.4 Magnetoassociação

A associação de átomos frios pode ser feita através da aplicação de rampas de campos magnéticos. (58-59) O uso de um campo magnético permite controlar o comprimento de espalhamento de um par de átomos em gás atômico quântico. Desse modo, a rampa de campo magnético aproxima a energia de um estado molecular fracamente ligado à energia do estado de espalhamento do par atômico. Assim, os átomos passam adiabticamente de um estado livre a um estado molecular, criando uma molécula de Feshbach (Figura 8). Este método de formação de moléculas ultrafrias foi demonstrado experimentalmente pela primeira vez no grupo W. Ketterle, onde moléculas de Rb_2 foram formadas a partir de um condensado de Bose-Einstein de rubídio. (60)

Figura 8 – Diagrama de energia do estado de espalhamento do par atômico e o estado molecular ligado. A ressonância de Feshbach é produzida pela variação do valor do campo magnético. Esta ressonância aparece quando a energia do estado de espalhamento iguala-se à energia do estado molecular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Contudo, as moléculas magnetoassociadas são formadas em níveis de vibrações muito altos, perto do limite de dissociação. Essas moléculas de grande alongamento podem ser transferidas para o estado rovibracional fundamental através do processo coerente chamado *stimulated Raman adiabatic passage* (STIRAP). Vários grupos conseguiram formar moléculas no estado rovibracional fundamental via STIRAP a partir de moléculas

magnetoassociadas. (61–65) Essencialmente, esta técnica consiste na transferência seletiva entre dois estados quânticos via um estado quântico intermediário. O laser de *pump* excita a molécula de Feshbach no estado inicial $|A\rangle$ a um estado intermediário $|C\rangle$ e um segundo laser (*Stokes*) transfere a molécula para o estado final $|B\rangle$. Como exemplo, na Figura 9 é mostrado a sequência da técnica de STIRAP aplicado a molécula de RbCs. O processo pode ser revertido, trazendo a molécula novamente para o estado inicial. O sistema de detecção consiste em imagens de absorção das moléculas fracamente ligadas. (66)

Figura 9 – a) Curvas de potenciais do RbCs envolvidos no processo de transferência de molécula de Feshbach $|A\rangle$ ao estado fundamental $|B\rangle$ usando STIRAP. b) Topo: Frequências de Rabi dos campos do *pump* e *Stokes*; inferior: População molecular no estado de Feshbach e fundamental durante a sequência de STIRAP.

Fonte: Adaptada de MOLONY *et al.* (67)

2.3.5 Fotoassociação

Fotoassociação é o outro método de produzir moléculas a partir de átomos. Na fotoassociação, um par de átomos colidindo é excitado a um estado eletrônico molecular (estado de fotoassociação). A molécula no estado excitado pode decair por emissão espontânea de volta ao par atômico ou decair espontaneamente a um nível vibracional ligado do estado eletrônico fundamental. A molécula no estado eletrônico fundamental não se dissocia em um par de átomos livres, pois sua energia é menor que a energia do

limite de dissociação. Para o processo de fotoassociação, é necessário que os átomos estejam suficientemente frios (centenas de μK) e ele pode ser realizado em uma armadilha magneto-óptica (AMO). Por essa razão, o aparato experimental para realizar fotoassociação é muito mais simples que o aparato para fazer magnetoassociação, pois este exige etapas experimentais adicionais para reduzir a temperatura dos átomos abaixo de $1\ \mu\text{K}$. Entretanto, deve-se notar que o processo de decaimento na fotoassociação é espontâneo. Portanto, muitos estados rotacionais e vibracionais do estado eletrônico fundamental serão populados ao final do processo de fotoassociação. Diferente da magnetoassociação em conjunto com STIRAP, onde um único estado molecular é produzido.

Usualmente, os processos de fotoassociação são realizados no regime de longo-alcance, onde ocorre a excitação do par atômico a estados moleculares excitados fracamente ligados, ou seja, perto do limite de dissociação ($R \sim 10 - 20\ \text{\AA}$). (68) Isto deve-se aos fatores de Franck-Condon (FCFs) serem muito maiores para tais transições. Na fotoassociação de longo-alcance, os FCFs são dominados por contribuições do ponto de retorno do estado de fotoassociação. Similarmente, os FCFs para o decaimento do estado de fotoassociação a níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental são maiores para níveis vibracionais fracamente ligados. Uma alternativa é realizar a fotoassociação de curto-alcance ($R < 10\ \text{\AA}$) para produzir moléculas fortemente ligadas. Alguns grupos já observaram a produção direta de moléculas no estado rovibracional fundamental absoluto através da fotoassociação de curto-alcance. (69,70) Todavia, para que a fotoassociação de curto-alcance ocorra, é favorável que a densidade atômica da armadilha-óptica seja maior e a intensidade do laser de fotoassociação aumente para compensar o baixo FCF entre a função de onda de espalhamento do par atômico e a função de onda do estado de fotoassociação. A Figura 10 esquematiza os processos de fotoassociação de longo e curto-alcance.

Figura 10 – As setas 1) e 2) exemplificam os processos de fotoassociação de longo e curto-alcance, respectivamente. A seta 3) representa a emissão espontânea a um nível vibracional fracamente ligado do potencial fundamental X. A seta 4) representa a emissão ao nível vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$ do potencial X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Embora, foi observada a produção direta de moléculas no estado fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x=0, J_x=0)$ a partir da fotoassociação de átomos, (69-70) o decaimento espontâneo do estado de fotoassociação leva as moléculas a popularem outros níveis rovibracionais do potencial $X^1\Sigma_g^+$. De modo a contornar esse problema, vários métodos foram desenvolvidos para resfriar esses graus de liberdade internos das moléculas. O primeiro resfriamento vibracional de moléculas por bombeamento óptico foi demonstrado com Cs_2 . (71) Átomos de Cs aprisionados em uma AMO foram fotoassociados usando um laser contínuo sintonizado aproximadamente 1 cm^{-1} abaixo da transição atômica $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$. Em seguida um laser pulsado de femtossegundo banda larga (taxa de repetição 80 MHz) foi usado para acoplar diversas transições entre os níveis vibracionais v_x do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e níveis v_B do potencial excitado $B^1\Pi_u$. A fonte luminosa banda larga teve parte de seu espectro cortado, de maneira a excluir as frequências capazes de excitar o nível fundamental $v_x = 0$. A moldagem do espectro foi feita através

de um método relativamente simples, usando uma grade de difração, uma lente cilíndrica, um bloqueador de feixe e um espelho. Assim, as moléculas de Cs_2 passam por vários ciclos de absorção e emissão de fótons até que elas decaiam e se acumulem no estado vibracional fundamental $v_x = 0$. Devido aos FCFs, é mais provável que em cada ciclo de emissão as moléculas decaiam em níveis vibracionais menores. A Figura 11 mostra o esquema implementado para produzir moléculas de Cs_2 no estado fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$.

Figura 11 – Esquema para o bombeio óptico molecular de Cs_2 . Em A, as frequências do espectro de uma fonte luminosa bandalarga são abertas usando uma grade de difração, e um bloqueador é usado para cortar as frequências capazes de excitar o nível fundamental $v_x = 0$. Em B, o mapa dos FCFs entre o potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e o potencial excitado $B^1\Pi_u$. A região hachurada do mapa de FCFs representa as transições que foram excluídas após o corte espectral do laser bandalarga.

Fonte: Adaptada de VITEAU *et al.* (71)

Logo após, o resfriamento rovibracional da molécula de Cs_2 foi demonstrado. (72)
O resfriamento vibracional da molécula de NaCs também foi demonstrado via bombeamento óptico usando um diodo laser multimodo bandalarga. (73)

3 O EXPERIMENTO

Neste capítulo, apresentamos os aparatos experimentais necessários para o desenvolvimento do trabalho desta tese, onde estão inclusas as montagens para desacelerar e capturar os átomos dentro da câmara de ultra alto-vácuo. Também são apresentadas as montagens ópticas e os sistemas de travamento de frequência dos lasers, que são essenciais para a geração da armadilha magneto-óptica e da armadilha óptica de dipolo elétrico para produzir moléculas com eficiência através do processo de fotoassociação de curto-alcance. E por último, temos o método de detecção de moléculas no estado eletrônico fundamental através da técnica de fotoionização.

3.1 Armadilhas ópticas: abordagem teórica

Os princípios de funcionamento e aspectos teóricos das armadilhas ópticas de nosso experimento são explicados nesta seção. Elas funcionavam como reservatórios de átomos frios permitindo que investigássemos as ressonâncias de fotoassociação e produzíssemos moléculas a partir dos átomos aprisionados.

3.1.1 Armadilha magneto-óptica

A armadilha magneto-óptica (AMO) é uma armadilha para átomos neutros que faz uso da pressão de radiação e um campo magnético inhomogêneo para aprisionar os átomos. A habilidade de aprisionamento proporcionada pela AMO é robusta e permite capturar bilhões de átomos mesmo a partir de um vapor atômico a temperatura ambiente. (74) Portanto, a AMO pode também servir como um reservatório de átomos frios para carregar outros tipos de armadilhas com potenciais de captura menores, como por exemplo, armadilhas magnéticas e armadilhas ópticas de dipolo elétrico.

A montagem da AMO consiste em duas bobinas na configuração anti-Helmholtz e três feixes lasers contrapropagantes e ortogonais que cruzam-se no centro geométrico dessa configuração, onde o campo magnético é nulo (Figura 12 (a)). Para simplificar a explicação do princípio de funcionamento da AMO, simplificamos o problema a uma

dimensão. Se incidirmos um feixe laser com vetor de onda k sobre um átomo de dois níveis movendo-se com velocidade v , o átomo pode absorver um fóton e sofrer uma força de radiação calculada pela expressão:

$$F = \frac{\hbar k}{\Gamma} \frac{\Omega^2}{1 + \left(\frac{2\Omega^2}{\Gamma^2}\right) + \left(2\frac{(\Delta \pm k \cdot v)}{\Gamma}\right)^2} \quad (12)$$

onde Ω é a frequência de Rabi, Γ é largura de linha natural do estado excitado e Δ é a dessintonia da frequência do laser em relação à frequência da transição atômica. O feixe laser pode ser retrorefletido usando um espelho. Nesse caso, a força de radiação sobre o átomo é a soma da contribuição dos dois feixes lasers e para o átomo movendo-se com pequenas velocidades ($k v / \Gamma \ll 1$) podemos expandi-la:

$$F_{tot} \approx \frac{16\hbar k^2 \Omega^2 \Delta v}{\Gamma^2 \left(1 + \left(\frac{2\Omega^2}{\Gamma^2}\right) + \left(2\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2\right)^2} + \dots \quad (13)$$

Para pequenas velocidades, a força é proporcional à velocidade do átomo e o sinal da força é determinada pela dessintonia do laser. Se o laser estiver sintonizado abaixo da frequência da transição atômica ($\Delta < 0$), ou seja, sintonizado ao vermelho da transição, a força se opõe ao movimento atômico como uma força de atrito. Esse efeito de amortecimento viscoso é chamado melaço óptico. Se o átomo for exposto a um par de feixes lasers contrapropagantes com a frequência sintonizada próximo a transição atômica e com largura de linha menor que Γ , o átomo é rapidamente resfriado. O melaço óptico não é capaz de confinar os átomos, pois a força exercida pela luz é proporcional apenas à velocidade do átomo. A dependência espacial da força é adicionada pelo campo magnético.

Nas proximidades do centro geométrico das bobinas anti-Helmholtz, o módulo do campo magnético aumenta linearmente com a distância, ou seja, pode ser descrito pela seguinte expressão, $B(z) = B_0 z$. Na presença do campo magnético, os níveis

degenerados dos átomos são separados pelo efeito *Zeeman* e as energia destes níveis são acrescidas por uma quantidade:

$$\Delta E(m_F, B) = g_F \mu_B m_F B \quad (14)$$

onde F é o momento angular total do átomo (incluindo o spin nuclear), m_F é o subnível magnético (degenerados na ausência de campo) e μ_B é o magneton de Borh. Para compreender o efeito do campo magnético, considera-se um átomo que possui momento angular nulo no estado fundamental e momento angular de uma unidade no estado excitado. O campo magnético separa os níveis do estado excitado de acordo com a Equação 14. Essa separação é linearmente proporcional a distância do átomo em relação ao centro da armadilha. Considerando um átomo localizado em uma posição $z < 0$ (veja a Figura 12 (b)), o estado $m_F = +1$ encontra-se mais próximo à ressonância com o laser sintonizado abaixo da transição atômica (ω_{laser}) que o estado $m_F = -1$. Se o átomo está no estado fundamental e localiza-se em $z < 0$, o feixe laser com polarização circular σ^+ (transição $\Delta m_F = +1$) é absorvido numa taxa muito maior que o feixe de polarização σ^- . Entretanto, para $z > 0$, o feixe laser de polarização σ^- (transição $\Delta m_F = -1$) é preferencialmente absorvido. Este efeito gera uma pressão de radiação que sempre empurra o átomo ao centro da AMO ($z = 0$). A nuvem de átomos é então comprimida gerando uma alta densidade atômica ($\sim 2 \times 10^{10}$ átomos/cm³) na região de campo nulo.

Figura 12 – a) Esquema de montagem da AMO com bobinas na configuração anti-Helmholtz e as polarizações dos feixes lasers nos três eixos ortogonais. b) Diagrama de energia do átomo na armadilha magneto-óptica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos encontrar a força de restauração da AMO para átomos estacionários. Nas redondezas do centro geométrico da AMO, o campo magnético causa uma dessintonia de $\Delta \pm \mu_B B_0 z / \hbar$ para $\pm z$. A força pode ser expandida em torno de $z = 0$ para obtermos:

$$f(z) = \frac{2\Omega^2}{\Gamma} \frac{8\mu_B B_0 \Delta}{\Gamma \left(1 + \frac{2\Omega^2}{\Gamma} + \left(\frac{2\Delta}{\Gamma} \right)^2 \right)^2} z \quad (15)$$

Note que para esta força ser restauradora (da forma $f_z = -Kz$) a dessintonia do laser deve ser negativa $\Delta < 0$ (*red detuned*). Dessa maneira, um potencial harmônico pode ser atribuído à armadilha magneto-óptica.

$$U(z) = -\nabla \cdot f(z) = \frac{1}{2} K z^2 \quad (16)$$

A profundidade do potencial da armadilha pode obter valores de centenas de mK (em unidades de temperatura) permitindo que a AMO aprisione cerca de $1,5 \times 10^9$ átomos. A Figura 13 é uma foto de nossa armadilha magneto-óptica de rubídio.

Figura 13 – Imagem de fluorescência de átomos de rubídio aprisionados na AMO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.2 Armadilha óptica de dipolo

A força de interação entre átomos e o campo elétrico de um feixe laser sintonizado longe da ressonância atômica é chamada força óptica de dipolo. A pressão de radiação está relacionada ao espalhamento de fótons enquanto a força óptica de dipolo origina-se da interação de um dipolo elétrico induzido no átomo com o campo elétrico do feixe laser. Ambos tipos de forças estão presentes na interação do laser com o átomo, mas quando a frequência do laser está próxima à ressonância atômica, a força por pressão de radiação é dominante. Entretanto, se a dessintonia do laser for grande, a força de dipolo domina, possibilitando a realização de uma armadilha óptica de dipolo. O espalhamento de fótons limita a temperatura mínima ($\sim$ centenas de μK) e a densidade atômica ($\sim 10^{10}$ átomos/ cm^3) em uma AMO. Todavia, este fator limitante é praticamente eliminado na armadilha óptica de dipolo, onde a taxa de espalhamento de fótons é muito pequena. Neste tipo de armadilha alcança-se densidades da ordem de 10^{12} átomos/ cm^3 abrindo a possibilidade de estudar interações atômicas não acessíveis com a AMO. (75)

A descrição da armadilha óptica de dipolo pode ser obtida considerando um átomo sujeito ao campo elétrico clássico de um laser. O campo do laser faz com que o momento de dipolo induzido no átomo oscile de maneira similar a um oscilador harmônico forçado. Se a frequência do campo elétrico é maior que a frequência de ressonância atômica (*blue*

detuned), o momento de dipolo induzido oscila fora de fase com o campo e o átomo é repelido pelo campo do laser. Por outro lado, se a frequência de oscilação do campo for menor que a frequência da transição atômica (*red detuned*), o momento de dipolo induzido oscila em fase com o campo e o átomo terá sua energia reduzida.

O campo elétrico oscilante com frequência ω de um laser pode ser escrito em notação complexa na seguinte forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e}\tilde{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} + \text{c. c.} \quad (17)$$

Similarmente, o momento de dipolo induzido no átomo pode ser escrito como:

$$\vec{p}(\vec{r}, t) = \hat{e}\tilde{p}(\vec{r})e^{-i\omega t} + \text{c. c.} \quad (18)$$

As amplitudes complexas $\tilde{E}$ e $\tilde{p}$ estão simplesmente relacionadas pela polarizabilidade complexa, $\alpha(\omega)$:

$$\tilde{p} = \alpha(\omega) \cdot \tilde{E} \quad (19)$$

A parte real da polarizabilidade (dispersão) dá origem a energia de interação entre o campo e momento de dipolo oscilante, enquanto a parte imaginária da polarizabilidade (absorção) é responsável pela dissipação de energia através do processo de espalhamento de fótons.

A polarizabilidade pode ser obtida modelando o átomo como um oscilador harmônico clássico de Lorentz. Neste modelo, o elétron (massa m_e , carga $-e$) preso ao núcleo oscila com uma frequência igual a da ressonância atômica ω_0 . Assim, a equação de movimento de movimento do elétron interagindo com o campo elétrico oscilante torna-se:

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m_e} E(t) \quad (20)$$

onde Γ é a taxa de decaimento de um sistema atômico de dois níveis. Aplicando a relação entre as amplitudes do momento de dipolo elétrico, campo elétrico do laser e posição do elétron em relação ao núcleo $p = \alpha(\omega) \cdot E = -e \cdot x$ na Equação 20 de movimento obtêm-se a polarizabilidade complexa dada por:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \frac{\Gamma/\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i(\omega^3/\omega_0^2)\Gamma} \quad (21)$$

O potencial de dipolo, $U_d = -\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle / 2 = -\text{Re}\{\alpha(\omega)\} \cdot |E|^2 / 4$, pode escrito como:

$$U_d(r, z) = -\frac{3\pi c^2}{2\omega_0^3} \left(\frac{\Gamma}{\omega_0 - \omega} + \frac{\Gamma}{\omega_0 + \omega} \right) I(r, z) \quad (22)$$

onde $I(r, z) = 2\epsilon_0 c |\vec{E}|^2$ é a intensidade do campo elétrico do laser sendo r e z as coordenadas radial e axial de propagação do feixe laser. A força de dipolo é obtida a partir do gradiente da energia potencial $\vec{F}_d(\vec{r}) = -\vec{\nabla} U_d$. Se a frequência do campo do laser estiver sintonizada ao vermelho da transição atômica ($\omega < \omega_0$), o gradiente de intensidade $I(r, z)$ de um laser focalizado cria uma força de atração sobre o átomo em direção ao foco. Se a armadilha de dipolo operar em um regime de dessintonia extrema tal que $\omega \ll \omega_0$, o campo elétrico do laser passa a ser praticamente estático na perspectiva do átomo e o potencial de aprisionamento da armadilha pode ser calculado usando-se o valor da polarizabilidade estática α_0 .

$$\alpha_0 = \frac{e^2}{2\omega_0 m_e} \frac{2}{\omega_0} \quad (23)$$

$$U_d(r, z) = \frac{\alpha_0 P_0}{\pi c \epsilon_0 \omega_0^2} e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (24)$$

onde $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_r)^2}$ é a função que descreve a cintura de um feixe laser gaussiano, w_0 o valor da cintura no foco, z_r o comprimento Rayleigh e P_0 é a potência do

laser. A Figura 14 representa o potencial da nossa armadilha de dipolo em unidades de temperatura (mK).

Figura 14 – Potencial de aprisionamento da armadilha de dipolo em unidades de temperatura (U_d/K_B). Parâmetros do laser da armadilha: $w_0 = 40\mu m$, $P_0 = 50W$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Aparato experimental

Com o objetivo de aprisionar os átomos de rubídio, estes são primeiramente desacelerados em um desacelerador *Zeeman*, (76). Em seguida, os átomos resfriados são capturados em uma AMO. Os átomos na AMO podem ser usados para carregar uma armadilha óptica de dipolo, a qual é capaz de confinar as partículas em um volume menor mas com maior densidade. Os aparatos e procedimentos experimentais necessários para realização do experimento são apresentados nesta seção.

3.2.1 O sistema de vácuo

O experimento foi realizado em uma câmara de ultra-alto vácuo, onde os átomos de rubídio resfriados são usados para gerar a AMO e a armadilha óptica de dipolo. Um esquema da câmara de ultra-alto vácuo é mostrado na Figura 15:

Figura 15 – Desenho esquemático do sistema de vácuo onde o experimento foi realizado. A parte 1 indica os fornos atômicos onde a amostra de rubídio é aquecida a aproximadamente 100 °C. Em seguida, o gás atômico com alta energia cinética entra no desacelerador Zeeman (parte 2) com uma velocidade por volta de 300 m/s e chega à câmara de ultra-alto vácuo (parte 3) com uma velocidade de alguns poucos m/s. Na câmara 3, a pressão é da ordem de 10^{-11} Torr, fornecendo o ambiente adequado para o funcionamento das armadilhas ópticas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 15, a parte 1 é o forno atômico, onde ampolas contendo rubídio metálico são aquecidas a uma temperatura por volta de 100 °C. Nesta temperatura, o rubídio gasoso alcança uma pressão de vapor de $\sim 1,2 \times 10^{-4}$ Torr, gerando um fluído atômico de 2×10^{16} átomos/s que sai colimado do forno com uma velocidade média de 300 m/s. A parte 2 da Figura 15 representa o desacelerador *Zeeman*, que é responsável pela desaceleração do feixe atômico. (76) Na técnica de sintonia *Zeeman*, os átomos são constantemente desacelerados por um feixe óptico ressonante e contrapropagante. Como o átomo tem sua velocidade alterada ao longo do caminho de desaceleração, sua frequência de ressonância também muda devido ao efeito Doppler. O deslocamento Doppler é compensado pela aplicação de um campo magnético inhomogêneo na direção do tubo do desacelerador. Assim, a frequência de ressonância atômica é corrigida pelo efeito *Zeeman*. A expressão geral para o campo magnético como função da coordenada longitudinal z ao longo do tubo é dada por:

$$B(z) = B_1 + B_0 \sqrt{1 - \beta z} \quad (25)$$

As constantes B_1 , $B_0 = kv_i/\mu_B$, $\beta = 2a/v_i^2$ são escolhidas de acordo com a abertura Zeeman dos subníveis magnéticos (Equação 14 $\Delta E(m_F, H) = g_F \mu_B m_F B$), a

sintonia do laser de desaceleração $k = 2\pi/\lambda$, a velocidade inicial máxima v_i dos átomos e aceleração a , onde a aceleração máxima sofrida pelos átomos de rubídio devido a pressão de radiação é $a_{m\acute{a}x} = 1,1 \times 10^5 \text{ m/s}^2$. É conveniente que a frequência do laser de desaceleração esteja sintonizada centenas de MHz abaixo da transição atômica. Dessa maneira, ele não perturba os átomos aprisionados na armadilha magneto-óptica. O tubo do desacelerador tem um comprimento de 1,2 m e é envolvido por 38 bobinas. As bobinas são agrupadas em quatro conjuntos, onde o último gera um campo magnético na direção oposta do resto das bobinas. Este campo contrário ao campo magnético do desacelerador *Zeeman* é chamado de campo de compensação e é usado para cancelar o campo magnético na região da câmara de aprisionamento (parte 3 da Figura 15), evitando assim que haja interferência sobre as armadilhas ópticas.

Depois de passar pelo desacelerador *Zeeman*, os átomos chegam à câmara de aprisionamento de ultra-alto vácuo, indicada pela parte de 3 da Figura 15, onde a AMO e a armadilha de dipolo são produzidas. Bombas iônicas e de sublimação ficam conectadas à câmara de aprisionamento, gerando uma pressão da ordem de 10^{-11} Torr. A baixíssima pressão interna é crucial para a qualidade das armadilhas, porque colisões com partículas do gás de fundo é um dos principais mecanismos de perda de átomos nas armadilhas. Ademais, a câmara possui várias janelas ópticas para que os feixes lasers acessem o experimento e consigam interagir com os átomos e moléculas.

3.2.2 Sistema óptico da AMO de rubídio (780 nm)

Para o aprisionamento dos átomos de rubídio na AMO, é utilizada a transição da linha D2, $|5S_{1/2}\rangle \rightarrow |5P_{3/2}\rangle$, cujo comprimento de onda é na região de 780 nm. Na Figura 16 temos as estruturas hiperfinas do estado fundamental $|5S_{1/2}\rangle$ e do estado excitado $|5P_{3/2}\rangle$ dos isótopos ^{85}Rb e ^{87}Rb . No caso do ^{85}Rb , a frequência do laser de aprisionamento é travada com uma desintonia para o vermelho em relação a transição $|5S_{1/2}, F = 3\rangle \rightarrow |5P_{3/2}, F' = 4\rangle$. Esta é uma transição fechada, já que o átomo no estado hiperfino excitado $|5P_{3/2}, F' = 4\rangle$ decai por emissão espontânea ao estado $|5S_{1/2}, F = 3\rangle$. Todavia, há uma pequena chance que o laser de aprisionamento promova a transição

$|5S_{1/2}, F = 3\rangle \rightarrow |5P_{3/2}, F' = 3\rangle$, acarretando no decaimento de alguns átomos ao estado hiperfino inferior $|5S_{1/2}, F = 2\rangle$, que é um estado escuro ao laser de aprisionamento. Para contornar este problema, é adicionado um laser de rebombeio, $|5S_{1/2}, F = 2\rangle \rightarrow |5P_{3/2}, F' = 3\rangle$, devolvendo o átomo ao ciclo de aprisionamento.

Figura 16 – Transições eletrônicas da linha D2 de ambos isótopos de rubídio. Os feixes de aprisionamento são representados pelas linhas vermelhas e os feixes de rebombeio correspondem às setas verdes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dois lasers de diodo, modelo *DL 100* da empresa *Toptica*, foram utilizados para produzir a AMO de rubídio: um dos lasers era responsável por gerar o feixe de aprisionamento e o outro o feixe rebombeio. As montagens para os lasers de aprisionamento e rebombeio são mostrados na Figura 17. Moduladores acusto-óptico (MAO) foram usados para controlar as frequências de cada feixe laser no experimento. O laser de aprisionamento fornecia cerca de 100 mW de potência. Este feixe foi dividido em dois por um cubo polarizador. Um dos feixes foi destinado ao MAO-1 da espectroscopia de absorção saturada do laser de aprisionamento, enquanto o outro foi submetido a uma modulação pelo MAO-2 na configuração de dupla passagem. Em seguida, o feixe modulado no MAO-2 foi amplificado a uma potência de 400 mW por um *tapered amplifier* (TA), e finalmente acoplado a uma fibra óptica que leva a luz de aprisionamento até a câmara de ultra-alto vácuo. Parte do feixe do laser de

aprisionamento é desviado por um cubo polarizador antes de alcançar o MAO-2 e guiado até o MAO-3, modulando o feixe que é enviado ao desacelerador *Zeeman*. O laser de rebombeio, que também fornece aproximadamente 100 mW, tem seu feixe dividido pelo MAO-4, onde a primeira ordem de difração é enviado ao desacelerador *Zeeman* e a ordem zero ao MAO-5 e acoplado à fibra óptica. O MAO-6 sintoniza a frequência do feixe sobre a ressonância $|5S_{1/2}, F = 3\rangle \rightarrow |5P_{3/2}, F' = 4\rangle$ para fazer imagem de absorção dos átomos nas armadilhas. Os feixes lasers de aprisionamento e rebombeio destinados ao desacelerador *Zeeman* são sobrepostos usando divisor de feixe. Os feixes combinados são amplificados duas vezes: primeiro, por um laser escravo (*TCLDM9 Thorlabs*), e posteriormente por um TA. Depois, eles são acoplados em uma fibra óptica e guiados ao desacelerador *Zeeman*.

As fibras ópticas que transportam os feixes de aprisionamento e rebombeio até a câmara de aprisionamento combinam os dois feixes e são distribuídas igualmente em três fibras de saídas que são usadas nos três eixos da AMO. O conjunto de fibras utilizado é fabricado pela empresa *Canadian Instrumentation & Research Ltda*.

Figura 17 – Montagem óptica do sistema de lasers em 780 nm para geração dos feixes da AMO e do desacelerador Zeeman.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1 – Moduladores acusto-ópticos

MAO	frequência (MHZ)	configuração de passagem
MAO-1	- 93,5	dupla
MAO-2	+ 83,5	dupla
MAO-3	- 200	dupla
MAO-4	-175	simples
MAO-5	+ 80,0	simples
MAO-6	+93,5	dupla

Fonte: Elaborada pelo autor.

O travamento da frequência dos lasers de 780 nm são essenciais para a realização da AMO e controle do experimento. Como os lasers têm largura de linha da ordem das transições atômicas ~ 1 MHz, o controle das frequências dos lasers deve ser capaz de

evitar flutuações acima desta ordem. Nos casos dos lasers de aprisionamento e rebombeio, os travamentos das frequências são feitos via espectroscopia de absorção saturada. (77) Esta técnica utiliza um feixe circularmente polarizado para bombear os átomos para estados excitados específicos. Simultaneamente, um feixe de prova com polarização linear mede a população nos estados excitados em função da frequência do laser. Após atravessar a célula contendo gás de rubídio, o feixe de prova é decomposto nas componentes horizontal e vertical por um cubo polarizador, onde cada componente contém 50% da potência do feixe de prova e são coletados por dois fotodetectores com sinais de ganhos opostos. A soma dos sinais dos dois fotodetectores gera um sinal de dispersão para cada transição. No sinal de dispersão os picos de ressonância são transformados em uma reta praticamente vertical no espectro de frequência. Na Figura 18 é apresentado o sinal de dispersão obtido na nossa espectroscopia de absorção saturada na região de frequências das transições da linha D2 dos isótopos do ^{85}Rb e ^{87}Rb .

Figura 18 – Espectroscopia de absorção saturada da linha D2 do rubídio, $|5S_{1/2}\rangle \rightarrow |5P_{3/2}\rangle$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a montagem da espectroscopia de absorção saturada, junto com o controle elétrico comercial da *Toptica*, conseguimos uma estabilidade de < 1 MHz no travamento. O controle elétrico possui um sistema de realimentação da corrente do diodo e da cavidade do laser que trabalha para manter o sinal elétrico na posição de frequência escolhida.

3.2.3 Feixe de luz de alta potência: Fotoassociação, resfriamento vibracional e armadilha óptica de dipolo

O feixe de luz de alta potência gerado pelo amplificador de fibra (modelo *IPG Photonics YAR-50K-1064-SF*) é a chave dos experimentos realizados neste trabalho e desempenha basicamente três funções fundamentais: (I) Formação de moléculas pelo processo de fotoassociação; (II) transferência das moléculas ao nível vibracional fundamental $v_x = 0$ via bombeamento óptico; (III) armadilha de dipolo para átomos e moléculas. Esse amplificador de fibra operava na região de frequências entre $9345,8 \text{ cm}^{-1}$ e $9434,0 \text{ cm}^{-1}$ (1060 nm a 1070 nm).

Para realizar a fotoassociação, o amplificador de fibra foi alimentado por um laser de diodo de frequência única estabilizado por grade de difração, modelo *Qphotonics QLD-1060-100S*. O laser de diodo operava na região de frequências entre $9345,8 \text{ cm}^{-1}$ e $9416,2 \text{ cm}^{-1}$ (1062 nm a 1070 nm) e tinha uma largura de linha menor que 1 MHz. Foi utilizado um medidor de onda comercial (modelo *HighFinesse WS-7*) para varrer a frequência do laser de diodo e uma cavidade Fabry-Perot fabricada em nosso laboratório, em conjunto com o sistema *Digi-Lock* da empresa *Toptica*, para travar o laser na frequência desejada. O laser amplificado era capaz de excitar um par de átomos de rubídio, inicialmente no estado fundamental ($5S_{1/2} + 5S_{1/2}$) e fotoassociá-los em um nível rovibracional do potencial acoplado 0_u^+ ($A^1\Sigma_u^+$, $b^3\Pi_u$). O esquema do processo de fotoassociação induzido pelo amplificador de fibra alimentado pelo laser de diodo (laser de fotoassociação) é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Potenciais moleculares envolvidos no processo de fotoassociação induzido pelo amplificador de fibra alimentado pelo laser de diodo. A seta 1 representa a excitação do par atômico de rubídio ao nível rovibracional de fotoassociação $0_u^+(v, J)$. A seta 2 representa a emissão espontânea das moléculas fotoassociadas aos níveis do potencial eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x, J_x)$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os dados teóricos fornecidos por nossos colaboradores, Nadia Bouloufa-Maafa e Olivier Dulieu da Universidade *Paris-Sud*, o amplificador de fibra consegue excitar o par atômico de rubídio a três níveis vibracionais do potencial molecular excitado 0_u^+ , de $v = 137$ a 139 . A Figura 20 mostra os FCFs entre as funções de onda alguns níveis vibracionais do potencial 0_u^+ e a função de onda do último nível ligado do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$, antes do limite de dissociação $5S_{1/2} + 5S_{1/2}$. O último nível vibracional do estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$ possui uma energia de ligação de $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ relativa a assíntota $5S_{1/2} + 5S_{1/2}$, e é uma boa aproximação da função de onda do par atômico livre colidindo. As energias de fotoassociação acessíveis pelo amplificador de fibra estão na Tabela 2.

Figura 20 – FCFs entre o último nível vibracional do estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$, antes da assíntota $5S_{1/2} + 5S_{1/2}$, e níveis vibracionais do estado 0_u^+ . Em azul, os níveis acessíveis pelo laser de fotoassociação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 - Transições acessíveis pelo laser de fotoassociação

Nível vibracional do estado 0_u^+	FCF	Energia de fotoassociação (cm^{-1})
137	$7,18 \times 10^{-5}$	9362,66
138	$1,40 \times 10^{-4}$	9379,32
139	$2,22 \times 10^{-6}$	9403,65

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que as moléculas de Rb_2 são fotoassociadas em um nível v do estado eletrônico 0_u^+ , elas decaem por emissão espontânea a diversos níveis vibracionais v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$. Para transferi-las ao nível fundamental $v_x = 0$ utilizamos um diodo superluminescente banda larga (DSL), modelo *Qphotonics QSDMI-1060-300*. O espectro luminoso do DSL acopla uma grande quantidade de transições entre níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$ e níveis v do estado 0_u^+ . De modo a tornar o nível vibracional fundamental $v_x = 0$ um estado escuro, o espectro do DSL foi moldado

usando um arranjo 4-f, no qual o feixe de luz do DSL foi disperso por uma grade de difração (1200 linhas/mm) e colimado por uma lente cilíndrica com foco de 500 mm. Uma máscara ajustável foi posicionada para bloquear as frequências maiores que 9575 cm^{-1} . Essa frequência de corte (9575 cm^{-1}) foi escolhida para garantir que as moléculas no nível fundamental $v_x = 0$ não pudessem ser excitadas pelo DSL. Após o DSL ter parte de seu espectro cortado, o espectro banda larga resultante possuía uma largura de banda a meia altura de aproximadamente 150 cm^{-1} com sua frequência centrada em 9430 cm^{-1} . Dessa maneira, o espectro moldado do DSL era capaz de excitar as moléculas em níveis $v_x \geq 1$ a diferentes níveis v do estado excitado 0_u^+ . As moléculas excitadas decaíam por emissão espontânea novamente aos níveis v_x , redistribuindo a população de moléculas nos estados vibracionais v_x . Esses ciclos de absorção e emissão promovidos pela luz banda larga (bombeamento óptico) ocorriam até que as moléculas alcançassem o nível vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$. Como consequência, a população no nível vibracional fundamental $v_x = 0$ crescia em função do tempo, resfriando vibracionalmente as moléculas. A Figura 21 mostra o mapa dos FCFs entre os níveis v_x do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e níveis v do potencial excitado 0_u^+ . A linha vermelha tracejada representa onde foi feito o corte de frequências do DSL, ou seja, transições acima dessa linha foram excluídas do experimento.

Figura 21 – Mapa dos FCFs entre os níveis vibracionais dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ envolvidos no processo de resfriamento vibracional por bombeamento óptico. A linha vermelha tracejada representa o corte de frequências o DSL. Portanto, transições acima dessa linha foram excluídas do experimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os feixes do laser de fotoassociação e da luz moldada do DSL foram combinados usando um cubo polarizador. Finalmente, 4 mW do feixe do laser de fotoassociação e 0,5 mW da luz banda larga foram injetados no amplificador de fibra, gerando um feixe de luz de até 50 W de potência. A montagem óptica do amplificador de fibra alimentado pelo laser de fotoassociação em conjunto com a luz banda larga cortada do DSL está representada na Figura 22.

Figura 22 – Representação esquemática da montagem óptica para geração do feixe de luz de alta potência (50 W).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 23 mostra os espectros dos feixes de luz antes e depois da amplificação medido por um analisador de espectro, modelo *Anritsu MS9710C*. O pico estreito do espectro é responsável por fotoassociar os átomos de rubídio e a banda larga bombeia opticamente as moléculas ao nível fundamental $\nu_x = 0$. Claramente, a curva de ganho do amplificador desempenha alguns efeitos no espectro final da luz amplificada, entre eles têm-se que: (I) o centro do espectro banda larga amplificado está deslocado a energias menores e apresenta modulações, (II) a largura a meia altura da luz banda larga diminuiu de 150 cm^{-1} para 80 cm^{-1} , após sua amplificação e (III) o espectro de saída, em vermelho, teve o ponto da frequência de corte diminuída de 9575 cm^{-1} para próximo de 9540 cm^{-1} . Embora o valor da frequência de corte da luz de alta potência (50 W) fosse menor, ainda havia uma pequena quantidade de luz capaz de bombear moléculas em $\nu_x = 1$.

Figura 23 – Espectros resultantes da combinação do laser e do DSL. As linhas verticais representam as energias de transição dos níveis vibracionais $\nu_x = 0, 1, 2$ do $X^1\Sigma_g^+$ ao nível vibracional $\nu = 0$ do estado acoplado 0_u^+ . A transição $0-0$ foi excluída do espectro amplificado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, o feixe de luz de alta potência (50 W) foi focalizado sobre o volume da AMO com uma cintura de $(40 \pm 5) \mu\text{m}$. O mesmo feixe foi reciclado e focalizado novamente sobre o volume da AMO, criando uma região de cruzamento dos feixes com uma intensidade estimada de $I_0 \sim 4 \text{ MW/cm}^2$. De modo a garantir o alinhamento dos feixes cruzados de alta potência sobre os átomos da AMO, nós carregamos uma armadilha óptica de dipolo como descrito nas referências (16,78). Na Figura 21 é mostrada a imagem de fluorescência de átomos de rubídio aprisionados na armadilha de dipolo criada pelo feixe de luz de alta potência. Conseguimos carregar aproximadamente $(1,4 \pm 0,2) \times 10^6$ átomos a uma densidade de $(4,0 \pm 1) \times 10^{12} \text{ átomos/cm}^3$ no estado hiperfino inferior $|5S_{1/2}, F = 2\rangle$.

Figura 24 – Imagem de fluorescência dos átomos de rubídio aprisionados na armadilha de dipolo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.4 Detecção de moléculas no estado fundamental

Para detectar a formação de moléculas no estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$, foi aplicada a técnica de fotoionização *resonance-enhanced multiphoton ionization process* (REMPI) 1 + 1. No processo de ionização, as moléculas no potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ são excitadas a um nível vibracional dos estados acoplados $(2)^1\Sigma_u^+ - (2)^3\Pi_u$ e, em seguida, ionizadas. Os íons são acelerados por um campo elétrico estático gerado por um detector de íons (*Channeltron Electron Multiplier – Burle Technologies*). Os íons atômicos e moleculares são distinguidos pelo tempo de voo partindo da região de ionização até o detector de íons, onde o tempo inicial é definido pelo pulso do laser de ionização. Como as moléculas fotoassociadas possuem o dobro da massa dos átomos, as moléculas têm um tempo de voo $\sqrt{2}$ vezes maior que o tempo de voo dos átomos. Na Figura 25 é mostrado o sinal do tempo de voo dos íons atômicos e moleculares observado no osciloscópio do nosso experimento. O número de íons moleculares foi contado por um contador de íons (*SR 400 – Stanford Research Systems*) e a aquisição de dados feita em um computador.

Figura 25 – Sinal de tempo de voo dos íons atômicos e moleculares. A luz espalhada do laser pulsado de ionização define o tempo inicial. O sinal de Rb^+ aparece aproximadamente em 7 μs e Rb_2^+ próximo a 10 μs .

Fonte: Elaborada pelo autor.

No experimento de REMPI utilizamos um laser de corante pulsado (*Jaguar, Continuum*). O corante usado foi o comarin 480 ($\text{MM} = 255,32 \text{ g/mol}$) dissolvido em metanol. Na célula do oscilador do laser de corante havia uma solução com 204 mg de comarin dissolvido em 500 ml de metanol, e na célula do amplificador havia 80 mg de comarin em 1 L de metanol. As soluções de corante eram bombeadas pelo terceiro harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (355 nm). A duração dos pulsos era de $\sim 5 \text{ ns}$ e o laser operava com uma taxa de repetição de 20 Hz. Além disso, o laser de corante possuía duas grades de difração (2400 linhas/mm) que permitiam sintonizar a frequência do laser de 20853 cm^{-1} a 20985 cm^{-1} com uma energia máxima de $1,2 \text{ mJ/pulso}$. O feixe do laser de ionização foi alinhado e focalizado com uma cintura de $(250 \pm 50) \mu\text{m}$ na região de cruzamento dos feixes da armadilha óptica de dipolo. Na Figura 26 temos o laser de ionização utilizado para detectar as moléculas nos níveis vibracionais do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$.

Figura 26 – Laser de corante pulsado para fotoionização de átomos e moléculas. (1) Célula do oscilador do laser. (2) Célula do amplificador do laser. (3) Grade de difração com ângulo sintonizável.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao laser de corante pulsado possuir uma largura de linha de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 12 \text{ GHz}$), não era possível resolver a população de Rb_2 nos diferentes níveis rotacionais J_x do mesmo vibracional v_x . Para contornar este problema, adicionamos ao experimento um outro laser contínuo, cuja a estrutura do laser foi projetada e construída em nosso laboratório. Nela, foi utilizado um diodo com comprimento de onda centrado em 682 nm (modelo *QLD-685-50S*, *Q Photonics*) e uma grade de difração na configuração de Littrow que nos fornecia um feixe laser com largura de banda de $\sim 1 \text{ MHz}$. O projeto e o laser são mostrados na Figura 27.

Figura 27 – Laser usado na espectroscopia de depleção para resolver as estruturas rotacionais do nível vibracional fundamental $v_x = 0$. (a) Projeto no software SolidWorks. (b) Laser construído.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O papel deste laser era promover a excitação de moléculas no estado fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x=0, J_x)$ para o estado excitado $B^1\Pi_u(v_B=0, J_B)$. Assim, a população molecular no estado fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x=0, J_x)$ era diminuída pelo laser de diodo em 682 nm. Consequentemente, o sinal de íons do nível vibracional fundamental $v_x = 0$ sofre uma diminuição. Esta técnica é chamada espectroscopia de depleção e permite resolver a distribuição rotacional em um estado vibracional específico. A espectroscopia de depleção foi demonstrada pela primeira vez por WANG *et al.*, (79) e foi aplicada para demonstrar a produção de moléculas de LiCs e RbCs no estado rovibracional fundamental. (80-81) Na Figura 28 é apresentado o diagrama de energia para detecção de moléculas de Rb₂ formadas e bombeadas ao nível vibracional fundamental. E na Figura 29 temos um esquema do arranjo dos lasers alinhados dentro da câmara de aprisionamento de ultra-alto vácuo interagindo com átomos e moléculas.

Figura 28 – Curvas de potenciais envolvidos na produção e detecção de Rb_2 no nível vibracional $v_x = 0$. Setas 1, Fotoassociação e bombeamento óptico através dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ . Setas 2, ionização do Rb_2 através dos potenciais acoplados $(2)^1\Sigma_g^+-(2)^3\Pi_u$. Setas 3, espectroscopia de depleção das moléculas $v_x = 0, J_x$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 – Desenho esquemático da vista superior da câmara de aprisionamento de ultra-alto vácuo. Os feixes cruzados de alta potência são responsáveis por formarem moléculas no estado fundamental a partir de átomos aprisionados na AMO, além deles funcionarem como uma armadilha de dipolo para átomos e moléculas. O laser de REMPI ioniza as moléculas que são aceleradas e detectadas pelo *Channeltron*. O laser de depleção é aplicado para resolver as estruturas rotacionais das moléculas no estado $v_x = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dedicado a exibir e analisar os resultados obtidos nos experimentos desenvolvidos neste projeto. Na seção 4.1, fomos capazes de observar duas ressonâncias de fotoassociação das moléculas de $^{85}\text{Rb}_2$ medindo a perda de fluorescência atômica na armadilha magneto-óptica como função da frequência do laser de fotoassociação e as moléculas de $^{85}\text{Rb}_2$ foram detectadas pela técnica de fotoionização. Em seguida, medimos a evolução da população atômica na armadilha óptica de dipolo com o laser de fotoassociação sintonizado sobre uma ressonância molecular e fora de ressonância. Na seção 4.2, é demonstrada a transferência de moléculas ao nível vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$ e uma simulação de Monte Carlo do processo de bombeio óptico foi implementada para melhor entendermos as etapas e a dinâmica do resfriamento vibracional pelo feixe de luz de alta potência. Por último, na seção 4.3, comprovamos o aprisionamento dessas moléculas resfriadas pelo mesmo feixe de luz que foi responsável por criá-las.

4.1 Fotoassociação de moléculas frias induzida por um laser de fibra

4.1.1 Ressonâncias de fotoassociação por perda atômica na AMO

O objetivo da primeira medição era encontrar experimentalmente as ressonâncias de fotoassociação previstas pela teoria e acessíveis pelo laser de 50 W. Para esse experimento, utilizamos apenas o laser de fotoassociação injetado no amplificador de fibra, ou seja, o DSL banda larga permaneceu desligado. Assim, buscamos observar perdas na fluorescência atômica da AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. A perda de átomos nas armadilhas ópticas é uma evidência indireta da formação de moléculas pelo processo de fotoassociação. Pois se os átomos tornam-se moléculas, há menos átomos na AMO para espalhar fótons de 780 nm, e consequentemente, a fluorescência atômica da armadilha é diminuída.

Assim, para o experimento de perda de átomos na armadilha, o laser de alta potência (50 W), responsável pela fotoassociação, e o laser de aprisionamento da AMO

foram mantidos ligados enquanto o feixe de rebombeio foi modulado por um gerador de tensão a uma taxa de 500 Hz (Figura 30). Quando o laser de rebombeio estava desligado durante a modulação, os átomos de ^{85}Rb eram bombeados ao estado hiperfino inferior $5S_{1/2}(F = 2)$, fazendo com que a densidade atômica aumentasse momentaneamente no estado hiperfino inferior. (82)

	a) 1 ms	b) 1 ms
Dessintonia laser de aprisionamento	-20 MHz	
Intensidade laser de aprisionamento	7 mW/cm ²	
Intensidade laser de rebombeio	1 mW/cm ²	OFF
Laser de alta potência (Fotoassociação)	50 W	

Figura 30 – Sequência temporal para os espectros da fluorescência atômica da AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. O laser de rebombeio é modulado a uma taxa de 500 Hz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fluorescência da AMO foi coletada por um fotodetector e conectada a um amplificador *lock-in*, onde a frequência de modulação do laser de rebombeio serviu como sinal de referência. Para buscar as transições acessíveis pelo laser de fotoassociação, nós medimos o sinal de fluorescência dos átomos de rubídio na AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. Entretanto, não foi possível varrer a frequência do laser de diodo mais que 3 GHz ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) sem que houvesse um salto de modo do laser. Dessa maneira, as varreduras foram feitas apenas nas regiões das frequências previstas pela teoria. Na Figura 31 podemos observar os espectros obtidos por perda de fluorescência atômica na AMO para dois níveis vibracionais, $\nu = 137$ e 138, do potencial molecular 0_u^+ .

Figura 31 – Fluorescência da AMO como função da frequência do laser de fotoassociação. Onde as estruturas rotacionais $J = 0$ e 1 dos níveis vibracionais $v = 137$ e 138 do potencial 0_u^+ foram observados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo os dados teóricos, a energia de fotoassociação para o estado vibracional $v = 137$ é $9362,66 \text{ cm}^{-1}$ e para $v = 138$ é $9379,32 \text{ cm}^{-1}$ com respeito a assíntota $5S_{1/2}(F = 3) + 5S_{1/2}(F = 3)$. Contudo, como os átomos fotoassociados estavam inicialmente no estado hiperfino inferior $5S_{1/2}(F = 2) + 5S_{1/2}(F = 2)$ (rebombeio desligado), esta diferença de energia precisou ser compensada. No estado fundamental do átomo de ^{85}Rb , a separação hiperfina entre $F = 2$ e $F = 3$ é de aproximadamente 3 GHz ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Mas, há dois átomos envolvidos no processo de fotoassociação, então uma frequência de 6 GHz ($\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$) foi somada às energias de fotoassociação. Portanto, as transições teóricas eram $9362,86 \text{ cm}^{-1}$ e $9379,52 \text{ cm}^{-1}$ para os níveis $v = 137$ e 138 , respectivamente. No espectro apresentado na Figura 31, nós pudemos observar os estados rotacionais $J = 0$ e 1 para ambos estados vibracionais. As posições experimentais das estruturas rotacionais foram determinadas ajustando funções Lorentzianas nos vales observados no espectro. As posições para as transições $v = 137$ e 138 ($J = 0$) são $9362,83 \text{ cm}^{-1}$ e $9379,49 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os valores experimentais estão deslocados para o vermelho de aproximadamente $0,03 \text{ cm}^{-1}$ comparados aos valores teóricos. A separação rotacional medida entre $J = 0$ e $J = 1$ para

$\nu = 137$ foi $(1,13 \pm 0,03)$ GHz e para $\nu = 138$ foi $(0,94 \pm 0,03)$ GHz. Os valores esperados eram 1,095 GHz e 0,91 GHz para $\nu = 137$ e 138 e concordam bem com os resultados experimentais. (83) É importante notar, que embora o FCF do nível $\nu = 138$ ($FCF_{138} = 1,40 \times 10^{-4}$) seja praticamente o dobro do nível $\nu = 137$ ($FCF_{137} = 7,18 \times 10^{-4}$), as amplitudes das perdas de fluorescência no espectro da Figura 31 são praticamente as mesmas. Isto deve-se as condições de carregamento dos átomos na AMO não serem as mesmas para as varreduras do laser em $\nu = 137$ e 138. Nas medidas de ambos estados, as intensidades dos lasers do descelerador *Zeeman* foram ajustadas para que a taxa de perda de átomos na AMO, induzida pelo processo de fotoassociação, superasse a taxa de carregamento de átomos na AMO e nos fornecesse a melhor relação sinal-ruído. Também foram feitas varreduras próximas às frequências de $9403,85 \text{ cm}^{-1}$, procurando pelo estado vibracional $\nu = 139$, mas nenhum sinal foi observado. O FCF do nível $\nu = 139$ ($FCF_{139} = 2,22 \times 10^{-6}$) é aproximadamente 30 vezes menor que o FCF do nível $\nu = 137$ e 60 vezes menor que o FCF do $\nu = 138$. A falta de observação dessa transição corrobora a previsão teórica.

4.1.2 Espectro de ionização como função da frequência do laser de fotoassociação

Após encontrar as ressonâncias de fotoassociação, começamos a procurar pelas moléculas de Rb_2 . As moléculas fotoassociadas em um nível rovibracional específico do estado eletrônico 0_u^+ decaem por emissão espontânea aos níveis rovibracionais do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$. Assim, para detectá-las, ionizamos as moléculas pela técnica REMPI 1 + 1. Onde o primeiro fóton do laser de ionização excita a molécula inicialmente no estado $X^1\Sigma_g^+$ para os estados acoplados por spin-órbita $(2)^1\Sigma_u^+$ - $(2)^3\Pi_u$ e o segundo fóton a ioniza. (84) Para observar o sinal de íons de Rb_2^+ era necessário desligar as luzes da AMO no momento em que o pulso de ionização era disparado, caso contrário, os átomos no estado $5P_{3/2}$ eram ionizados pelo laser pulsado de corante e atrapalhavam a detecção do sinal de íons moleculares de Rb_2^+ . A Figura 32 mostra a sequência temporal de controle dos lasers para detectarmos as moléculas de Rb_2 pela ionização.

	a) 47 ms	b) 1 ms	c) 1 ms	d) 1 ms
Dessintonia laser de aprisionamento	-20 MHz	-35 MHz		OFF
Intensidade laser de aprisionamento	7 mW/cm ²			OFF
Intensidade laser de rebombeio	1 mW/cm ²	60 μ W/cm ²	OFF	
Pulso do laser de ionização
Laser de alta potência	50 W			

Figura 32 – Sequência temporal para detecção de íons de Rb_2^+ pela técnica de REMPI.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A frequência do fóton de ionização foi sintonizada em $\omega_{\text{PI}} = 20851,1 \text{ cm}^{-1}$ (479,59 nm) e os íons de Rb_2^+ foram adquiridos por um contador de íons. Na Figura 33 é mostrado o sinal de íons de Rb_2^+ (espectro em vermelho) como função da frequência do laser de fotoassociação para 200 pulsos de ionização. Três estruturas rotacionais ($J = 0, 1$ e 2) do nível vibracional $v = 138$ foram observadas e comparadas com o sinal de perda de fluorescência (linha preta).

Além do mais, devemos apontar que algumas notáveis estruturas foram observadas na linha $J = 0$. Elas são muito similares as linhas de estruturas hiperfinas já detectadas por LETT *et al.* (85) Em nosso caso em particular, a ausência de estruturas nas outras duas linhas rotacionais, $J = 1$ e $J = 2$, sugere que a aparição dessas estruturas em $J = 0$ são ocasionadas por uma degenerescência acidental com um nível de simetria molecular, de modo que a linha $J = 0$ perturbe parcialmente a estrutura hiperfina desse estado. Tal característica foi observada recentemente para outro estado molecular da molécula de Rb_2 . (86)

Figura 33 – Espectro de íons (vermelho) e fluorescência da AMO (preto) do estado vibracional $\nu = 138$. Cada ponto no espectro de íons é a contagem total de Rb_2^+ em 200 pulsos do laser de ionização cuja frequência foi sintonizada em $20851,14 \text{ cm}^{-1}$ ($479,59 \text{ nm}$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Sinal de moléculas como função das intensidades dos lasers de fotoassociação e ionização

Os gráficos da Figura 34 apresentam medidas do número de íons moleculares de Rb_2^+ como função das intensidades dos lasers de fotoassociação e ionização (*inset*). Em ambas medidas, a frequência do laser de fotoassociação foi travada em $9379,52 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao estado 0_u^+ ($\nu = 138$, $J = 1$), e a frequência de ionização foi sintonizada em $20851,14 \text{ cm}^{-1}$ ($479,59 \text{ nm}$). Na medida como função da intensidade do laser de fotoassociação, o pulso de ionização tinha uma energia de $1,2 \text{ mJ}$ com uma cintura $250 \text{ }\mu\text{m}$ no foco. E na medida como função da intensidade do laser de ionização a intensidade do laser de fotoassociação foi fixada em $I_0 \sim 4 \text{ MW/cm}^2$.

A dependência linear do número de moléculas como função da intensidade do laser de fotoassociação e quadrática como função da intensidade do laser de ionização atestam que os processos de fotoassociação e ionização neste experimento são processos de um e dois fótons, respectivamente. Também é importante observar que em

ambas as curvas os sinais de íons moleculares não atingiram os respectivos regimes de saturação.

Figura 34 – Número de Rb_2^+ como função da intensidade do laser de fotoassociação com $I_0 \sim 4$ MW/cm². No *inset*, número de Rb_2^+ como função da intensidade do laser de ionização (REMPI).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.4 Evolução da população atômica na armadilha de dipolo como função da frequência do laser da armadilha

O feixe de alta potência também foi usado como uma armadilha de dipolo para aprisionar os átomos frios de rubídio. Então, no último experimento de fotoassociação, nós medimos a evolução dos átomos de rubídio aprisionados na armadilha de dipolo com a frequência do laser da armadilha sintonizada em duas diferentes frequências. Na curva vermelha da Figura 35, a frequência do laser da armadilha foi sintonizada sobre a ressonância de fotoassociação 0_u^+ ($\nu = 138$, $J = 1$) em 9379,52 cm⁻¹ e na curva preta a frequência era 9390,41 cm⁻¹, que corresponde a uma energia entre os níveis vibracionais $\nu = 138$ e $\nu = 139$ do potencial 0_u^+ , ou seja, estava sintonizada fora de ressonância.

Figura 35 – Tempo de vida de átomos de rubídio na armadilha de dipolo para duas frequências do laser de aprisionamento. Em vermelho, o laser foi sintonizado sobre uma ressonância de fotoassociação (9379,52 cm⁻¹) e em preto, fora de ressonância (9390,41 cm⁻¹).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observamos taxas de decaimento devido a colisão de dois corpos na armadilha para ambas as frequências do laser de aprisionamento. Por esta razão, a evolução da população atômica na armadilha de dipolo ($n(t)$) pôde ser descrita pela seguinte equação de taxa (Equação 26):

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\gamma n(t) - \beta n(t)^2 \quad (26)$$

onde γ é a taxa de perda por colisões de átomos aprisionados (átomos frios) com átomos do gás de fundo na câmara de vácuo (átomos quentes) e β é a taxa de perda devido a colisões entre dois átomos na armadilha de dipolo. A solução analítica da Equação 26 é dada por:

$$n(t) = \frac{n_0 e^{-\gamma t}}{1 + \frac{n_0 \beta}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t})} \quad (27)$$

Pela Equação 27 nós obtemos $\gamma = 0,4 \text{ s}^{-1}$ para ambas as curvas. A taxa de perda por colisão de dois corpos para o laser sintonizado fora de ressonância foi $\beta_{\text{preto}} = (3,2 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ e obtemos $\beta_{\text{vermelho}} = (13,0 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ para o laser sintonizado na ressonância de fotoassociação. Portanto, o efeito de perda por colisão de dois corpos na armadilha de dipolo está relacionado principalmente ao processo de fotoassociação. Embora nos dados fora de ressonância houvesse uma dessintonia de aproximadamente 11 cm^{-1} em relação ao nível vibracional $v = 138$, ainda observamos uma taxa de perda por colisão de dois átomos na armadilha de dipolo. Devido a alta intensidade do laser de aprisionamento e a altíssima densidade atômica ($n_0 \sim 4 \times 10^{12} \text{ átomos/cm}^3$) na armadilha de dipolo, é possível que o fenômeno de fotoassociação ainda ocorra, mas numa taxa menor. Além disso, há a possibilidade de ocorrer uma transição de dois fótons entre o estado inicial do par atômico colidindo ao potencial molecular $(2)^1\Sigma_u^+$, por volta de 18780 cm^{-1} , o que também contribuiria para perda por colisão de dois átomos na armadilha de dipolo.

4.2 Produção de moléculas no estado vibracional fundamental ($v_x = 0$)

4.2.1 Resfriamento vibracional por bombeamento óptico

A produção contínua de moléculas no nível vibracional fundamental ($v_x = 0$) do estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$ a partir das moléculas de $^{85}\text{Rb}_2$ fotoassociadas é feita pela técnica do bombeamento óptico. Para isto, a fonte luminosa banda larga (diodo superluminescente) é acoplada juntamente com o laser de fotoassociação ao amplificador de fibra após ter seu espectro formatado de maneira a excluir as frequências capazes de excitar moléculas em $v_x = 0$ (estado escuro), como descrito na seção 3.2.3. Após as moléculas serem fotoassociadas no nível $v = 138$ do potencial 0_u^+ , elas podem decair a diversos níveis vibracionais v_x do potencial $X^1\Sigma_g^+$. Assim, o feixe de luz banda larga de alta potência funcionava como um rebombeio para as moléculas, trazendo-as para o nível fundamental $v_x = 0$ por bombeamento óptico entre os estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ .

Para provar que as moléculas estavam sendo produzidas no estado vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$, foram feitos espectros varrendo a frequência do laser de ionização. Medindo o sinal de íons de Rb_2^+ como função da frequência do laser de ionização, na região de 20853 cm^{-1} a 20985 cm^{-1} , foi possível observar diversas transições de níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ para níveis vibracionais dos estados acoplados $(2)^1\Sigma_u^+ - (2)^3\Pi_u$. Foram realizadas espectroscopias em duas condições. Primeiro, fizemos uma espectroscopia de REMPI sem a presença do diodo superluminescente, ou seja, havia apenas o laser de fotoassociação injetado ao amplificador de fibra. Em seguida, o diodo superluminescente foi também injetado ao amplificador de fibra e a espectroscopia de REMPI foi repetida. A Figura 36(a) mostra o espectro de REMPI sem bombeamento óptico (diodo superluminescente desligado) e a Figura 36 (b) mostra o espectro de REMPI com bombeamento óptico (diodo superluminescente ligado e acoplado ao amplificador de fibra junto com o laser de fotoassociação). Ambos espectros apresentados são a média de dez varreduras e a amplitude de cada ponto nos espectros é a contagem total de íons de Rb_2^+ em 200 pulsos do laser de ionização. Quando o diodo superluminescente está ligado (Figura 36 (b)), o número de picos é reduzido e as amplitudes dos picos aumentam, sugerindo que as moléculas estão sendo bombeadas opticamente para níveis vibracionais de menores energias do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$.

Figura 36 - Espectroscopia de REMPI 1 + 1 com o laser de fotoassociação sintonizado em $9379,52 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros estão associados as transições de níveis do $X^1\Sigma_g^+$ para níveis dos estados $(2)^1\Sigma_u^+$ - $(2)^3\Pi_u$. (a) Sem o bombeamento óptico e (b) com o bombeamento óptico induzido pela luz banda larga amplificada proveniente do diodo superluminescente. Em (b) as transições são numberadas de 1 a 11, e também identificadas no espectro (a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para identificar as 11 transições da Figura 36 (b), nós comparamos as posições dos picos experimentais com as energias das transições teóricas entre o nível vibracional fundamental $v_x = 0$ e níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados $(2)^1\Sigma_u^+$ - $(2)^3\Pi_u$. As energias de transição e os FCFs foram fornecidos por nossos colaboradores Nadia e Olivier. Na Figura 37 (a) são apresentadas as transições experimentais e teóricas como função dos níveis vibracionais dos estados acoplados $(2)^1\Sigma_u^+$ - $(2)^3\Pi_u$. Na Figura 37 (b), as amplitudes dos picos observadas no espectro com bombeamento óptico (Figura 36 (b)) foram comparadas com os FCFs das transições identificadas.

Figura 37 – (a) As energias de experimentais são comparadas com as energias transição teóricas do nível fundamental $v_x = 0$ para os níveis vibracionais de 70 a 80 dos potenciais $(2)^1\Sigma_u^+ - (2)^3\Pi_u$. (b) Comparação entre os FCFs (eixo vertical à esquerda) com as amplitudes dos picos experimentais (eixo vertical à direita).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O padrão da Figura 37 (b) que alterna entre picos altos e baixos na comparação com os FCFs é reflexo do acoplamento spin-órbita entre os estados excitados singleto e tripleto, onde os picos altos (níveis vibracionais 70, 72, 73, 75, 76, 78 e 79) são característicos do estado eletrônico singleto $(2)^1\Sigma_u^+$, e os picos baixos (níveis vibracionais 71, 74, 77 e 80) são característicos do estado eletrônico tripleto $(2)^3\Pi_u$. Os valores dos FCFs das transições características do potencial tripleto $(2)^3\Pi_u$ (níveis vibracionais 71, 74, 77 e 80) vão praticamente a zero, enquanto as amplitudes das correspondentes transições possuem uma contagem expressiva acima de zero. Isto mostra que o

acoplamento spin-órbita entre esses potenciais foi subestimado no modelo teórico, acarretando em imprecisões nos valores esperados das energias e das probabilidades das transições, também reportado em [84]. Notamos que os 11 picos no espectro com bombeamento da Figura 36 (b) também foram identificados no espectro sem bombeamento da Figura 36 (a). Isto suporta a hipótese de que o próprio laser de fotoassociação, devido a sua altíssima intensidade na região dos focos dos feixes cruzados ($I_0 \sim 4 \text{ MW/cm}^2$), poderia realizar o resfriamento vibracional das moléculas de $^{85}\text{Rb}_2$ por bombeamento óptico entre os estados $X^1\Sigma_g^+$ e 0_u^+ produzindo moléculas em $v_x = 0$. O modelo e simulação desta hipótese encontra-se na seção 4.2.2. A Tabela 3 apresenta os valores das posições experimentais e teóricas do gráfico da Figura 37 (a).

Tabela 3 – Posições das transições experimentais e teóricas da Figura 37 (a).

Pico	Energia experimental (cm^{-1})	Energia teórica (cm^{-1})
1	20859,4	20863,2
2	20874,3	20873,4
3	20880,6	20888,0
4	20895,9	20902,9
5	20909,8	20904,8
6	20917,4	20917,8
7	20931,8	20932,8
8	20944,6	20935,9
9	20953,4	20947,9
10	20966,9	20963,1
11	20981,2	20976,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Simulação do resfriamento vibracional por bombeamento óptico

Implementamos uma simulação do processo de bombeamento óptico para melhor entendermos a dinâmica do resfriamento vibracional das moléculas. Para modelar o bombeamento óptico, foi necessário simular a emissão espontânea do estado molecular

excitado 0_u^+ aos níveis vibracionais v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e a excitação do estado $X^1\Sigma_g^+(v_x)$ aos níveis vibracionais v do estado 0_u^+ . Tanto a excitação quanto a emissão dependem dos momentos de dipolo de transição ao quadrado (MDTQ) entre os níveis vibracionais v do potencial excitado 0_u^+ e os níveis vibracionais v_x do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$. As estruturas rotacionais não foram consideradas nesta simulação. Inicialmente, uma molécula é criada no nível $v = 138$ do estado eletrônico acoplado 0_u^+ . Subsequentemente, a molécula emite um fóton e decai a um nível vibracional v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$. A probabilidade da molécula decair de um nível v para um v_x é proporcional aos MDTQ($v; v_x$) entre estes dois níveis. A Figura 38 apresenta os valores de MDTQ($138; v_x$) como função do níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$.

Figura 38 – Momentos de dipolo de transição ao quadrado entre o nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ e os níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A população molecular em cada nível v_x , após o decaimento das moléculas formadas no nível $v = 138$, é diretamente proporcional ao MDTQ($138; v_x$). Para simular a emissão espontânea dos níveis v do estado excitado 0_u^+ aos níveis v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$,

calculamos uma função de distribuição cumulativa (FDC) para cada nível v do 0_u^+ como função dos níveis v_x :

$$FDC(v; v_x) = \frac{\sum_{v'=0}^{v'=v_x} MDTQ(v; v')}{\sum_{v'=0}^{v'=193} MDTQ(v; v')} \quad (28)$$

Uma vez que a FDC é calculada, geramos números aleatórios entre 0 e 1 que corresponderá a um nível particular v_x . Como exemplo, a Figura 39 mostra a função FDC do nível $v = 138$ como função de v_x , ou seja, a função $FDC(138; v_x)$:

Figura 39 - Função de distribuição cumulativa para decaimento do nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ aos níveis vibracionais v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$. Gerando números entre 0 e 1 conseguimos simular a emissão do nível $v = 138$ aos níveis v_x .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de checar se as funções $FDC(v; v_x)$ foram calculadas corretamente, simulamos 5000 emissões oriundas do nível $v = 138$. Para isto, geramos 5000 números aleatórios e identificamos os níveis v_x correspondentes a partir da função $FDC(138; v_x)$ (Figura 39). Se a função cumulativa $FDC(138; v_x)$ estiver correta, a distribuição vibracional v_x deve reproduzir o formato da função $MDTQ(138; v_x)$ (Figura 38). A distribuição

vibracional v_x , resultante de 5000 emissões partindo do nível $v = 138$ é apresentada na Figura 40.

Figura 40 – Distribuição vibracional no potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ resultante de 5000 emissões oriundas do nível $v = 138$ do potencial excitado 0_u^+ . Esta distribuição v_x reproduz o formato da Figura 38.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que a população no nível vibracional fundamental $v_x = 0$ é praticamente nula (Figura 40) após o primeiro decaimento das moléculas fotoassociadas no estado $0_u^+(v = 138)$. Contrariamente, foram observados picos de $v_x = 0$ no espectro de ionização (Figura 36 (a)) mesmo quando apenas o laser de fotoassociação estava injetado no amplificador de fibra, ou seja, quando a luz banda larga de bombeamento óptico não estava presente no experimento. Uma hipótese pertinente é considerar o alargamento por potência causado pela altíssima intensidade do laser no foco, que poderia promover transições de estados v_x para v do potencial 0_u^+ , e conseqüentemente bombear algumas moléculas para $v_x = 0$. Estimamos que o alargamento por potência causado pelo feixe de fotoassociação de alta potência era da ordem de centenas de GHz. (87) Assim, na simulação do bombeio pelo laser de fotoassociação, assumimos uma fonte luminosa

modelada por uma função Gaussiana ($G(\lambda_i)$) centrada em $\lambda_c = 9379,5 \text{ cm}^{-1}$ e com largura a meia altura de $\Delta\lambda = 10 \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, consideramos que apenas transições $X^1\Sigma_g^+(v_x) \rightarrow 0_u^+(v)$ dentro do espectro de energia $(9379,5 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ são excitadas pela fonte luminosa. A probabilidade de excitação é gerada pela seguinte função:

$$\frac{G(\lambda_i) * \text{MDTQ}(v; v_x)}{1 + G(\lambda_i) * \text{MDTQ}(v; v_x)} \quad (29)$$

onde $\text{MDTQ}(v; v_x)$ é o quadrado do momento de dipolo da transição $v_x \leftrightarrow v$ e $G(\lambda_i)$ é intensidade de luz na frequência de transição λ_i . Se a luz for capaz de excitar a molécula em um nível v_x a mais de um nível v , a probabilidade de escolher um v específico é pesada pela função probabilidade de excitação dada pela Equação 29. Aqui, os ciclos de excitação e emissão continuam até que todas as moléculas sejam bombeadas aos estados escuros, ou seja, até que todas moléculas decaiam em níveis v_x que não interagem com a fonte luminosa. A Figura 41 mostra a distribuição vibracional estacionária no estado $X^1\Sigma_g^+$ após 17 ciclos de excitação/emissão devido ao alargamento por potência do laser de fotoassociação.

Figura 41 – Distribuição vibracional estacionária no estado $X^1\Sigma_g^+$ após 17 ciclos de absorção devido ao alargamento por potência do feixe de fotoassociação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este modelo sugere que o laser de fotoassociação de alta potência realiza o resfriamento vibracional das moléculas de Rb_2 , populando níveis vibracionais de mais baixa energia como $v_x = 0$.

Por último, implementamos a simulação do processo de bombeamento óptico na presença da luz banda larga (diodo luminescente) mais o laser de fotoassociação. Assim, o espectro da fonte luminosa foi ajustada por uma função matemática dada pela soma de duas funções gaussianas. Com o pico da banda larga centrado em 9430 cm^{-1} e largura a meia altura de 80 cm^{-1} . E o pico do laser de fotoassociação foi centrado em $9379,5\text{ cm}^{-1}$ com uma largura a meia altura de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Para obtermos o padrão de intensidade da luz de alta potência no foco como função da frequência, a integral da função matemática na faixa de 9250 cm^{-1} e 9550 cm^{-1} foi igualada a 4 MW/cm^2 , ou seja, a intensidade total na região de cruzamento dos feixes da armadilha de dipolo. O limite superior de integração (9550 cm^{-1}) assegura que não há luz acima desta frequência e que $v_x = 0$ é um estado escuro. A simulação com a presença da luz banda larga segue os mesmos passos (ciclos de excitação/emissão) do modelo de bombeio óptico descrito acima. A Figura 42 mostra que 99% das moléculas são bombeadas à $v_x = 0$ após 40 ciclos de

excitação/emissão. Assumindo que o tempo de vida do estado 0_u^+ é similar ao nível atômico 5P do rubídio, o processo de bombeamento óptico levaria aproximadamente 1 μ s para trazer 99% das moléculas inicialmente distribuídas em diversos níveis vibracionais v_x (Figura 40) ao nível vibracional fundamental $v_x = 0$.

Figura 42 – Simulação do bombeamento óptico pela luz banda larga mais o laser de fotoassociação. a) Distribuição da população molecular nos níveis vibracionais v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ como função do ciclo de bombeamento óptico. b) Fração do número de moléculas no nível vibracional $v_x = 0$ como função do ciclo de bombeamento óptico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Espectroscopia rotacional do nível vibracional fundamental ($v_x = 0$)

Nós realizamos uma espectroscopia de depleção para observar os estados rotacionais do nível vibracional fundamental $v_x = 0$. É importante lembrar que o laser de ionização (largura de banda de $\sim 0,4 \text{ cm}^{-1}$) não é capaz de resolver as estruturas rotacionais da molécula de Rb_2 . Dessa maneira, foi adicionado ao experimento, um laser contínuo com comprimento de onda central próximo a 682 nm e largura de linha de aproximadamente 1 MHz, cujo o feixe, com intensidade da ordem de 200 mW/cm^2 , foi sobreposto à região de cruzamento da armadilha de dipolo e ao feixe de ionização. O papel deste laser era promover transições entre os estados $X^1\Sigma_g^+(v_x=0, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B =$

0, J_B). Ambos estados eletrônicos são bem conhecidos e caracterizados, assim, comparando com a literatura, (88,89) foi fácil identificar as transições rotacionais e confirmar que elas eram provenientes de moléculas no estado vibracional fundamental absoluto $v_x = 0$. A espectroscopia de depleção consiste em medir a diminuição do número de íons moleculares como função da frequência do laser contínuo (laser de depleção). No experimento, a frequência do laser de ionização foi sintonizada em um dos picos observados no espectro da Figura 36 (b), enquanto varriamos a frequência do laser de depleção. Quando ocorria uma transição $X^1\Sigma_g^+(v_x=0, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B=0, J_B)$, o número de moléculas de Rb_2 no estado vibracional fundamental $v_x = 0$ era reduzido, consequentemente, o sinal de íons moleculares também diminuía, observando assim, uma perda no sinal de íons. A Figura 43 mostra a espectroscopia de depleção realizada com a frequência do laser de ionização sintonizada em $20966,9 \text{ cm}^{-1}$, pico 10 do espectro da Figura 36 (b).

Figura 43 – Espectroscopia de depleção ($v_x=0, J_x \rightarrow v_B=0, J_B$) com o laser de ionização sintonizado em $20966,9 \text{ cm}^{-1}$ (pico 10). As linhas verticais mostram as posições esperadas segundo a espectroscopia da referência (89) .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Espectros similares foram feitos nos picos de REMPI mais intensos (9, 7, 6, 4, 3, 1) da Figura 36 (b). Os demais picos (11, 8, 5, 2) eram muito fracos para este tipo de

espectroscopia. As transições rotacionais presentes na espectroscopia de depleção comprovam que o feixe de luz de alta potência está produzindo moléculas de Rb_2 no nível vibracional de menor energia, $v_x = 0$. Além disso, as amplitudes dos vales das transições rotacionais observadas na Figura 43 indicam que cerca de 70% da população molecular encontra-se nos rotacionais $J_x = 0, 1$ e 2 . Uma distribuição rotacional similar ao que obtivemos foi observada em um experimento com moléculas de Cs_2 fotoassociadas e resfriadas vibracionalmente por bombeio óptico. (71,72)

A princípio, consideramos que os potenciais moleculares envolvidos no bombeamento óptico eram o potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e potencial excitado 0_u^+ com o limite de dissociação em $5S_{1/2} + 5P_{1/2}$. A regra de seleção para transições rotacionais entre estes dois potenciais é $\Delta J = \pm 1$. Assim, como inicialmente as moléculas foram formadas no estado $0_u^+(v = 138, J = 1)$, deveríamos observar apenas números rotacionais pares no espectro de depleção. Entretanto, no espectro de depleção foram observadas moléculas no estado rotacional $J_x = 1$ do nível vibracional fundamental $v_x = 0$. Isto é uma forte evidência de que o potencial molecular 1_u com assíntota em $5S_{1/2} + 5P_{1/2}$ também participa do processo de resfriamento por bombeamento óptico. A regra de seleção rotacional para transições entre $X^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow 1_u$ é $\Delta J = 0, \pm 1$, o que possibilita que J_x 's com valores ímpares sejam também populados após o bombeamento óptico.

4.3 Carregamento contínuo de moléculas no estado fundamental em uma armadilha de dipolo

As moléculas ultrafrias no estado fundamental puderam ser aprisionadas pelo mesmo feixe de luz que era responsável por formá-las. Para demonstrar o aprisionamento na armadilha de dipolo, nós ligamos o feixe de luz de alta potência sobre a AMO e medimos o crescimento da população molecular como função do tempo durante 1 s. Após 1 s, nós desligamos a AMO e observamos o decaimento da população molecular como função do tempo. O laser de fotoassociação estava sintonizado em $9379,52 \text{ cm}^{-1}$ e o de ionização em $20966,9 \text{ cm}^{-1}$. Esta energia de ionização corresponde ao pico 10 do espectro de REMPI da Figura 36 (b), que possui a melhor relação sinal-ruído. A Figura 44 mostra a evolução temporal da população de Rb_2 , onde cada ponto experimental é a média de 500 pulsos de ionização.

Figura 44 – Evolução da população de moléculas no nível vibracional fundamental ($v_x=0$) como função do tempo durante o estágio de carregamento (abaixo de 1s, AMO ligada), e quando a AMO é desligada (acima de um segundo), refletindo a perda na armadilha de dipolo. As linhas vermelhas são ajustes de funções exponenciais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ajustando os dados das curvas por funções exponenciais, obtivemos um tempo característico de carregamento de 66 ± 3 ms (dados abaixo de 1 s) e um tempo de decaimento de 80 ± 3 ms (dados acima de 1 s) na armadilha de dipolo. Para explicar o tempo de vida das moléculas de Rb_2 na armadilha de dipolo, calculamos a taxa de espalhamento de fótons devido a transição não resonante entre o estado $v_x = 0$ e o nível vibracional fundamental do estado eletrônico excitado 0_u^+ . Para isto, o espectro da luz banda larga de alta potência foi ajustado pela soma de duas funções gaussianas, como mostra a Figura 45.

Figura 45 – Espectro da luz banda larga de alta potência responsável pela formação e aprisionamento de moléculas de Rb_2 no estado fundamental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Onde o pico estreito, responsável pela fotoassociação, foi centrado em $9379,5 \text{ cm}^{-1}$ com largura a meia altura de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. E o centro do espectro banda larga era em 9430 cm^{-1} com largura a meia altura de 80 cm^{-1} . Na região de cruzamento dos feixes da armadilha de dipolo, a intensidade total era de aproximadamente 4 MW/cm^2 . Então, integrando o padrão de intensidade do espectro luminoso (curva vermelha da Figura 45) em todo intervalo de frequência, a intensidade total deveria ser 4 MW/cm^2 , como expresso na Equação 30:

$$\int_0^{\infty} I(\omega) d\omega = 4 \text{ MW/cm}^2 \quad (30)$$

Assim, a taxa total de espalhamento de fótons pela molécula de Rb_2 pôde ser estimada integrando a expressão de espalhamento de fótons em um sistema de dois níveis (Equação 31). O limite de integração superior define onde foi feito o corte de frequência do espectro e a ausência de luz acima de 9550 cm^{-1} garante que o nível $v_x = 0$ é um estado escuro.

$$R = \int_{9250 \text{ cm}^{-1}}^{9550 \text{ cm}^{-1}} \frac{\Gamma}{2} \frac{I(\omega)/I_s}{1 + I(\omega)/I_s + (2(\omega - \omega_0)/\Gamma)^2} d\omega \quad (31)$$

onde $\omega_0 = 9595 \text{ cm}^{-1}$ é a energia de transição entre $v_x = 0$ e o nível vibracional fundamental do potencial 0_u^+ . Considerando os parâmetros da molécula de $^{85}\text{Rb}_2$, $\Gamma = 2\pi \times 6 \text{ MHz}$ e $I_s = 1,6 \text{ mW/cm}^2$ iguais aos parâmetros da transição $5S \leftrightarrow 5P$ do átomo de rubídio, a integral da Equação 31 nos deu uma taxa de espalhamento de fótons da ordem de 7×10^5 fótons/s. A partir da intensidade do laser da armadilha de dipolo ($I_0 \sim 4 \text{ MW/cm}^2$) e da polarizabilidade da molécula de $^{85}\text{Rb}_2$ no estado fundamental, (87) a profundidade do potencial de aprisionamento da armadilha de dipolo foi estimada em 2 mK, com uma velocidade de escape de $v_e = 55 \text{ cm/s}$. A velocidade de recuo da molécula devido a emissão espontânea de um fóton é próxima de $v_r = 2,2 \text{ mm/s}$. O espalhamento de fótons pode ser considerado como um problema de passeio aleatório, uma vez que a direção do fóton emitido espontaneamente é aleatória. Assim, a velocidade final adquirida pela molécula após N emissões é dada por $\sqrt{N}v_r$. Portanto, aproximadamente 6×10^4 fótons espalhados são necessários para que a molécula escape da armadilha de dipolo. Este modelo simples nos fornece um tempo de vida de $t = N/R = 85 \text{ ms}$. É importante notar que a molécula de Rb_2 no estado $0_u^+(v = 0)$ decai para o estado $v_x = 0$ com uma eficiência de 85%, (16) então algumas moléculas podem decair para outros níveis vibracionais $v_x \neq 0$. Também é possível que outros níveis vibracionais do potencial 0_u^+ estejam envolvidos no processo de espalhamento de fótons. Ambos casos contribuem para a diminuição do tempo de vida das moléculas na armadilha óptica de dipolo. O curto tempo de vida das moléculas na armadilha de dipolo poderia ser resolvido desligando o feixe de luz de alta potência e ligando, em seguida, um laser com comprimento de onda centrado em 1550 nm. Dessa maneira, poderíamos transferir as moléculas para esta nova armadilha de dipolo cujo a energia do fóton encontra-se ainda mais afastada da transição $X^1\Sigma_g(v_x = 0) \leftrightarrow 0_u^+(v = 0)$, e conseqüentemente, a taxa de espalhamento de fótons seria menor. Segundo nosso modelo, as moléculas teriam um tempo de vida de 40 s na armadilha de dipolo com laser em 1550 nm.

5 DESACELERAÇÃO DE UM FEIXE DE MOLÉCULAS ALCALINAS

Este capítulo é dedicado a apresentar as propostas do novo experimento de moléculas que foi implementado em nosso laboratório (Laboratório de Interações Atômicas - LIA) no primeiro semestre de 2019. Diferentemente, dos experimentos de fotoassociação descritos nesta tese, onde as moléculas ultrafrias foram formadas a partir de átomos aprisionados em uma armadilha óptica, as moléculas do novo experimento são formadas por colisões dentro de um forno atômico e expelidas dele com uma velocidade supersônica.

Aqui são mostradas a montagem do experimento do feixe molecular e a caracterização das moléculas Rb_2 oriundas do forno. A partir do espectro de ionização fomos capazes de identificar a distribuição populacional de moléculas nos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e estimar a distribuição rotacional das moléculas que saem do forno. Por último, propomos um novo método para desacelerar as moléculas de Rb_2

5.1 Feixe molecular de rubídio

Para gerar o feixe molecular de rubídio, um forno atômico contendo rubídio, sólido a temperatura ambiente, é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 400 °C, gerando um gás de rubídio com uma pressão de vapor maior que 10 Torr. O gás atômico expande-se passando por um orifício de 100 μm de diâmetro à uma câmara de vácuo com pressão interna da ordem de 10^{-6} Torr. Durante a expansão, ocorre o fenômeno de condensação, ou seja, há a formação de aglomerados a partir das espécies que participam da expansão. A elevada densidade e a alta taxa de colisão durante a expansão do gás proporcionam a formação destes aglomerados atômicos. (90) Estes aglomerados podem ser uma simples molécula diatômica ou até estruturas com centenas de átomos. A ausência de colisões após a expansão do feixe atômico/molecular e a baixa temperatura de vibração das moléculas garantem a estabilidade destes aglomerados.

A Figura 46 exhibe o projeto e a foto da câmara onde é gerado o feixe de moléculas de Rb_2 . O forno atômico (1) foi abastecido com âmpolas de rubídio e aquecidos por seis

resistores da empresa *Tempco* fabricados sob encomenda de nosso laboratório. Entre o forno atômico (1) e a câmara de colimação (2), há um orifício com diâmetro de 100 μm cuja a temperatura era mantida cerca de 50 $^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura do corpo forno atômico para que não ocorresse o entupimento do orifício. Na câmara de colimação (2), há um recipiente para nitrogênio líquido. A função desse recipiente frio, abastecido com nitrogênio líquido, é condensar partículas que colidiam nas paredes deste recipiente. Dessa forma, garantimos que essas partículas não colidam com átomos e moléculas do feixe. O feixe de moléculas parte do orifício do forno (1) e viaja colimado até a câmara de detecção (4), onde temos acesso óptico para os lasers e foi instalado um detector de íons (5).

Figura 46 – a) Projeto da câmara desenvolvido no *software Inventor AutoDesk*. b) Foto do experimento de feixe de moléculas. 1 – Forno atômico (400 $^{\circ}\text{C}$). 2 – Câmara de colimação do feixe atômico e molecular. 3 – Válvula pneumática. 4 – Câmara de detecção. 5 – Detector de íons (Channeltron). 6 – Bomba difusora.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A primeira caracterização das moléculas de Rb_2 no feixe foi feita utilizando um laser de corante pulsado. O segundo harmônico de um laser Nd:YAG (532 nm) com taxa de repetição de 20 Hz bombeava o corante LDS 698 (MM: 378,85 g/mol) dissolvido em etanol gerando pulsos de laser com frequência sintonizável na região de 14285 cm^{-1} a 14810 cm^{-1} . O feixe do laser de corante foi alinhado de maneira a cruzar perpendicularmente o feixe molecular, para evitar que houvesse deslocamento Doppler

nas transições. Parte da luz do laser de Nd:YAG (532 nm), que não era utilizado para bombear o corante, também foi injetado na câmara de detecção para interagir com o feixe molecular. Desse modo, o fóton do laser de corante era capaz de promover transições entre os estados moleculares $X^1\Sigma_g^+(v_x, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B, J_B)$ e um segundo fóton em 532 nm atrasado de 10 ns em relação ao fóton do corante, ionizava a molécula de Rb_2 . A Figura 47 mostra os estados eletrônicos da molécula de Rb_2 e o caminho de ionização para detectá-las.

Figura 47 – Diagrama de energia da molécula de Rb_2 mostrando uma excitação ressonante do estado fundamental ao estado $B^1\Pi_u$ (seta vermelha) seguido pela fotoionização com o laser de 532 nm (seta verde).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Varrendo a frequência do laser de corante pudemos observar diversas transições de níveis vibracionais v_x do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ para níveis vibracionais v_B do estado eletrônico excitado $B^1\Pi_u$. O laser de corante tinha uma largura de linha de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^{-1}$ e não era capaz de resolver as estruturas rotacionais da molécula de Rb_2 . A Figura 48 exhibe o espectro experimental obtido no nosso feixe molecular de rubídio.

Figura 48 – Espectro de ionização do feixe molecular de Rb_2 através dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Pi_u$. As linhas verticais hachuradas apresentam as posições das energias das transições vibracionais $v_x \rightarrow v_B$. (88,89)

Fonte: Elaborada pelo autor.

As bandas vibracionais $v_x \rightarrow v_B$ foram identificadas comparando as posições dos picos experimentais com os estudos dos potenciais $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Pi_u$ presentes na literatura. (88,89) Como podemos verificar, as moléculas de Rb_2 do feixe encontram-se distribuídas principalmente nos cinco primeiros níveis vibracionais ($v_x = 0$ a 4) do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$.

Em cada banda vibracional temos uma distribuição rotacional. Com o propósito de analisar mais detalhadamente a distribuição rovibracional das moléculas de Rb_2 no potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$, criamos um modelo para tentar reproduzir o espectro de ionização calculando a intensidade relativa de cada linha rotacional nas bandas vibracionais, ou seja, calculando as intensidades relativas de cada transição $X^1\Sigma_g^+(v_x, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B, J_B)$. A probabilidade de transição esperada de uma linha rotacional pode ser escrita como o produto do FCF e o fator de Hönl-London, que representam, respectivamente, a probabilidade de transição vibracional e a força da transição

rotacional. (36) Os fatores de Hönl-London para transições entre os estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow B^1\Pi_u$ são dados pelas seguintes expressões:

$$S^R = \frac{J_X + 2}{4} = \frac{J_B + 1}{4} \quad (32)$$

$$S^Q = \frac{2J_X + 1}{4} = \frac{2J_B + 1}{4} \quad (33)$$

$$S^P = \frac{J_X - 1}{4} = \frac{J_B}{4} ; J_X \geq 1 \quad (34)$$

onde as notações R , Q e P correspondem as transições rotacionais $J_B - J_X = +1$, 0 e -1 , respectivamente. Adicionalmente, necessitamos da população relativa em cada estado inicial. A distribuição de população rovibracional inicial de um feixe molecular expandindo termicamente pode ser descrita pela estatística de Boltzmann para um gás em equilíbrio térmico. Os níveis vibracionais não têm degenerescência, então a distribuição dos estados é dada por:

$$\rho_{\text{vib}}(v_X, E_{v_X}, T_{\text{vib}}) = \frac{e^{-\frac{E_{v_X}}{K_B T_{\text{vib}}}}}{\sum_{\text{all } v_X} e^{-\frac{E_{v_X}}{K_B T_{\text{vib}}}}} \quad (35)$$

onde E_{v_X} é a energia do nível vibracional v_X , K_B é a constante de Boltzmann e T_{vib} é a temperatura do grau de liberdade de vibração das moléculas. O grau de liberdade de rotação tem uma degenerescência de $(2 * J_X + 1)$, fazendo a distribuição ser:

$$\rho_{\text{rot}}(J_X, E_{J_X}, T_{\text{rot}}) = (2 * J_X + 1) \frac{e^{-\frac{E_{J_X}}{K_B T_{\text{rot}}}}}{\sum_{\text{all } J_X} e^{-\frac{E_{J_X}}{K_B T_{\text{rot}}}}} \quad (36)$$

onde E_{J_x} é a energia do nível rotacional J_x e T_{rot} é a temperatura de rotação das moléculas. A intensidade de cada linha rovibracional é dada pela Equação 37 e depende diretamente do FCF, do fator de Hönl-London e das populações vibracionais e rotacionais iniciais no estado eletrônico fundamental:

$$I(\lambda_c) = A_{\text{escala}} \left(\frac{P(\lambda_c)}{P_{\text{máx}}} \right) (FCF) \rho_{\text{vib}}(v_x, E_{v_x}, T_{\text{vib}}) S^{(R/Q/P)} \rho_{\text{rot}}(J_x, E_{J_x}, T_{\text{rot}}) \quad (37)$$

Também foi levado em consideração a potência do laser como função da frequência do fóton de excitação ($P(\lambda_c)/P_{\text{máx}}$) e um fator de escala (A_{escala}) para comparação direta entre o modelo e o experimento. A Figura 49 mostra a curva da potência do laser de corante pulsado como função de sua frequência em cm^{-1} .

Figura 49 – Curva da potência do laser de corante pulsado como função de sua frequência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, o espectro de ionização foi simulado multiplicando a intensidade das transições rovibracionais $X^1\Sigma_g^+(v_x, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B, J_B)$ por uma função gaussiana centrada em cada frequência de transição λ_c :

$$Espectro(\lambda) = \sum_{\lambda_c} I(\lambda_c) * Gauss(\lambda, \lambda_c, \Delta\lambda) \quad (38)$$

Para modelar o espectro de ionização consideramos apenas as transições dos níveis vibracionais de $v_x = 0$ até $v_x = 10$ com 150 estados rotacionais em cada nível vibracional, totalizando 39600 transições teóricas dentro do intervalo de frequências de 14490 cm^{-1} até 14715 cm^{-1} . Os valores dos parâmetros livres A_{escala} , T_{vib} e T_{rot} da Equação 38 foram estimados a partir da comparação direta com o espectro de ionização experimental. A Figura 50 mostra os espectros teórico (curva vermelha) e experimental (curva preta).

Figura 50 – Comparação entre o espectro experimental e o espectro modelado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No espectro modelado da Figura 50 foram utilizadas as temperaturas vibracional e rotacional $T_{\text{vib}} = (250 \pm 10)$ K e $T_{\text{rot}} = (110 \pm 5)$ K, respectivamente. Valores similares para essas temperaturas foram medidos em outros experimentos de feixes supersônicos de rubídio. (91,92) A Figura 51 mostra as populações vibracional e rotacional do feixe molecular de Rb_2 no estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$.

Figura 51 – Populações vibracionais (a) e rotacionais (b) do feixe molecular de Rb_2 estimadas pela comparação entre o espectro experimental e o modelo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Produção de um feixe molecular no estado rovibracional fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0)$ por bombeamento óptico

Nesta seção, propomos um método experimental para bombear as moléculas do feixe, que estão inicialmente distribuídas em diversos níveis rovibracionais do estado $X^1\Sigma_g^+$, para os níveis fundamentais $v_x = 0$ e $J_x = 0$. Manter a molécula no seu estado fundamental absoluto é o primeiro passo necessário para o processo de desaceleração do feixe molecular.

Para o resfriamento vibracional, podemos utilizar a técnica que desenvolvemos para a produção de moléculas de Rb_2 frias a partir de átomos na AMO. (93) Apesar de ter sido desenvolvida para criar moléculas frias no nível vibracional de menor energia $v_x = 0$, ela pode ser utilizada perfeitamente para resfriar vibracionalmente as moléculas quentes em um feixe supersônico.

Contudo, as moléculas vibracionalmente resfriadas terminam com vários níveis rotacionais J_x populados. Então, é necessário outro feixe luminoso para bombear os diversos $J_x \geq 1$ para o rotacional fundamental $J_x = 0$. Contudo, a separação energética entre os níveis vibracionais $\nu_x = 0$ e 1 é de 1740 GHz, enquanto entre os níveis rotacionais $J_x = 0$ e 1 é de 1,34 GHz. [88] Portanto, é preciso que haja um melhor controle sobre as componentes de frequência da luz que fará o resfriamento rotacional. Esse controle não é possível utilizando o esquema de grade (arranjo 4-f) do resfriamento vibracional. Mas pode ser obtido implementando a técnica de *frequency-shifted feedback* (FSF). (94) Em essência, o FSF consiste em um meio de ganho dentro de uma cavidade que também contém um elemento de mudança de frequência, como um modulador acusto-óptico (MAO). A cada volta na cavidade, os fótons experimentam um acréscimo de frequência através do MAO. Consequentemente, os fótons emitidos pelo meio de ganho são deslocados em frequência e amplificados, resultando em um espectro de emissão banda larga. A Figura 52 apresenta o esquema de montagem de uma cavidade FSF, onde o meio de ganho é um *tapered amplifier* (TA).

Figura 52 – Cavidade de um laser FSF.

Fonte: Adaptada de BAYERLE *et al.* (95)

Para realizar o resfriamento rotacional propomos utilizar um laser contínuo de diodo de 682 nm para alimentar a cavidade FSF. Com isto, é possível realizar transições $X^1\Sigma_g^+(\nu_x = 0, J_x) \rightarrow B^1\Pi_u (\nu_B = 0, J_B)$. E para assegurar que não ocorra excitação do

rotacional fundamental $J_x = 0$, não deve haver luz com frequência acima de $14660,33 \text{ cm}^{-1}$. Se houver luz na região de frequências menores que $14660,33 \text{ cm}^{-1}$, garantimos que apenas $J_x \geq 1$ serão excitadas e que o rotacional fundamental $J_x = 0$ seja um estado escuro. O gráfico da Figura 53 mostra as frequências de excitação dos rotacionais da transição vibracional $\nu_x = 0 \rightarrow \nu_B = 0$. A linha vermelha hachurada em $14660,33 \text{ cm}^{-1}$ mostra onde deve ser o corte de frequência para que não haja excitação do nível rotacional $J_x = 0$, ou seja, à direita desta linha não deve haver luz.

Figura 53- Linhas rotacionais da transição $\nu_x = 0 \rightarrow \nu_B = 0$. Para que as moléculas de Rb_2 sejam bombeadas para $J_x = 0$ o espectro luminoso não deve conter frequências superiores a $14660,33 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, frequências à direita da linha vermelha hachurada devem ser excluídas do espectro luminoso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Aplicando as luzes banda largas para resfriamento vibracional e rotacional simultaneamente contrapropagantes ao feixe molecular, elas podem fazer com que as moléculas do feixe sejam bombeadas ao estado rovibracional $X^1\Sigma_g^+(\nu_x = 0, J_x = 0)$. Todavia, devemos analisar a questão do deslocamento Doppler devido ao movimento das moléculas. Com o forno atômico aquecido a uma temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($673,15 \text{ K}$), estimamos que a velocidade mais provável do feixe supersônico de Rb_2 é

aproximadamente 430 m/s. Logo, o deslocamento Doppler do feixe laser em 682 nm, responsável pelo resfriamento rotacional, será de 630 MHz para o azul. Este deslocamento é menor que a separação de energia entre $J_x = 0$ e $J_x = 1$ (1,34 GHz), portanto, o rotacional fundamental $J_x = 0$ continuará sendo um estado escuro mesmo com a presença do efeito Doppler devido ao movimento das moléculas em relação aos fótons de resfriamento rovibracional.

5.3 Proposta de um desacelerador *Zeeman* para um feixe de moléculas quentes

Quando as moléculas de Rb_2 são bombeadas ao nível de menor energia $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0)$ pelas fontes de luz banda larga, elas não interagem mais com a luz contrapropagante, conseqüentemente, não há mais troca de momento entre os fótons e as moléculas. Assim, propomos adicionar um outro laser fino (largura de banda ~ 1 MHz) que funcionará como um feixe de desaceleração, enquanto as luzes banda larga operam como rebombeio. A intenção, é que este laser faça a transição $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0) \rightarrow B^1\Pi_u (v_B = 0, J_B = 1)$ e que o campo magnético do desacelerador *Zeeman* varie a frequência de ressonância para compensar o efeito *Doppler* durante todo o processo de desaceleração da molécula. A Figura 54 representa o esquema da abertura *Zeeman* para a transição molecular $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0) \rightarrow B^1\Pi_u (v_B = 0, J_B = 1)$ como função da magnitude do campo magnético. O deslocamento *Zeeman* dos níveis de energia do estado $B^1\Pi_u (v_B = 0, J_B = 1)$ é dado por $\Delta E = m_j(\mu_B/2)B$, (36) onde B é a magnitude do campo magnético, μ_B é o magneton de Bohr e m_j é subnível magnético.

Figura 54 – Deslocamento Zeeman dos níveis de energia da transição $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B = 0, J_B = 1)$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Implementamos uma simulação da desaceleração das moléculas Rb_2 . Esta primeira simulação é simplificada, pois não leva em consideração as estruturas rotacionais da molécula. O módulo da aceleração sofrido por uma partícula de massa m quando absorve um fóton é dada por:

$$a = \frac{dv}{dt} = v \frac{dv}{dz} = \frac{\hbar k \Gamma}{2m} \frac{I/I_{sat}}{1 + I/I_{sat} + 4(\delta + kv + \gamma B(z))/\Gamma^2} \quad (39)$$

Onde δ é dessintonia da frequência do laser em relação a frequência da ressonância de transição e $\gamma = \mu_B/2$. Quando não há dessintonia, ou seja, $\delta + kv + \gamma B(z) = 0$, a aceleração passa a ser máxima e é expressa como:

$$a_{m\acute{a}x} = \frac{\hbar k \Gamma}{2m} \frac{I/I_{sat}}{1 + I/I_{sat}} \quad (40)$$

Iniciamos a simulação da desaceleração com uma molécula no estado vibracional fundamental absoluto $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$. Neste estado, a molécula pode absorver apenas

fótons do laser de 682 nm, que é o feixe de desaceleração, e ser excitada ao estado $B^1\Pi_u(v_B = 0)$. Contudo, ela pode decair para qualquer nível vibracional v_x do estado $X^1\Sigma_g^+$. Se a molécula decair para um nível $v_x \geq 1$, a luz banda larga de rebombeio excitará a molécula a níveis vibracionais do estado 0_u^+ . Quando a molécula voltar ao estado fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$, ela passa novamente a interagir com o laser de desaceleração. A Figura 55 ilustra os estados moleculares envolvidos na simulação do desacelerador Zeeman.

Figura 55 – Estados moleculares envolvidos no processo de desaceleração *Zeeman*. 1) Caso a molécula esteja em $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0)$, ela interage com o feixe de desaceleração em 682 nm (seta vermelha). 2) Quando a molécula decai em um estado $v_x \geq 1$, ela passa a interagir com a luz banda larga de rebombeio (seta rosa), até decair novamente em $v_x = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao absorver um fóton do laser de desaceleração, a molécula sofre uma aceleração calculada pela Equação 39, que dependerá da dessintonia $\delta + kv + \gamma B(z)$. Caso a molécula passe a interagir com a luz banda larga de rebombeio, consideramos que a molécula sofre uma desaceleração máxima (Equação 40), já que a largura espectral da luz de rebombeio ($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$) é muito maior que a magnitude do deslocamento Doppler

($\sim 0,02 \text{ cm}^{-1}$). Para calcular a velocidade como função da posição (z) ao longo do processo de desaceleração, integramos as equações das acelerações 39 e 40 pelo método de Euler. Assim, a cada interação a molécula sofre um recuo de velocidade dado por:

$$v(z_{i+1}) = v(z_i) + \tau * a(v(z_i), B(z_i)) \quad (41)$$

$$z_{i+1} = z_i + \tau * (v(z_{i+1}) - v(z_i)) \quad (42)$$

onde τ é o tempo de vida do estado excitado e $v_0 = 430 \text{ m/s}$ é a velocidade inicial da molécula. Os valores dos parâmetros $\Gamma = 2\pi \times 6 \text{ MHz}$, $I_{sat} = 1,6 \text{ mW/cm}$ e $\tau = 27 \text{ ns}$ utilizados na simulação são os do átomo de rubídio, já que estes parâmetros não são bem conhecidos para a molécula de Rb_2 . O resultado da simulação da desaceleração Zeeman da molécula de Rb_2 é apresentada na Figura 56.

Figura 56 – Simulação do processo de desaceleração das moléculas. Perfil do campo magnético usado na simulação em marrom e velocidade como função da posição em azul.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil do campo magnético utilizado na simulação era da forma $B(z) = B_0(1 - \sqrt{1 - \beta z})$, com $B_0 = 960$ Gauss e $\beta = 2/3$. Cerca de 2×10^5 fótons espalhados foram necessários para desacelerar as moléculas de uma velocidade inicial de 430 m/s a uma velocidade final de 30 m/s. Embora, este modelo não considere a estrutura rotacional do nível fundamental $v_x = 0$, o primeiro resultado da simulação nos sugere fortemente que é possível implementar um desacelerador *Zeeman* para moléculas quentes em um feixe. As moléculas desaceleradas poderiam ser finalmente capturadas em uma armadilha magneto-óptica molecular, que utiliza o mesmo princípio de resfriamento do desacelerador aqui descrito. Uma armadilha magneto-óptica de moléculas permitirá explorar colisões molécula-molécula e átomo-molécula em temperaturas ultrafrias.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em suma, este trabalho proporciona as diretrizes para aplicação de técnicas já bem estabelecidas – a fotoassociação; o resfriamento vibracional por bombeamento óptico; e o aprisionamento por uma armadilha de dipolo – em um regime completamente inovador: usando um único feixe de luz gerado por um amplificador de fibra. A unificação desses três processos físicos utilizando apenas uma fonte luminosa focalizada (intensidade da ordem de MW/cm^2) sobre os átomos em uma AMO é exclusiva de nosso trabalho.

O sinal de tempo de voo dos átomos e moléculas fotoionizados pelo laser pulsado de corante (Figura 25) é a confirmação da presença de moléculas em nossa amostra. Aliás, o fato do sinal de íons moleculares desaparecerem quando o feixe de fotoassociação é desligado prova que as moléculas são formadas pelo laser de fotoassociação, e não por outros fenômenos espúrios. Os espectros obtidos varrendo a frequência do laser de fotoassociação (Figura 31 e Figura 33) são muito sólidos. As frequências onde as ressonâncias de fotoassociação encontram-se estão em boa concordância com os dados teóricos. Além das separações dos estados rotacionais $J = 0$ e $J = 1$ nos níveis vibracionais $v = 137$ e 138 do potencial 0_u^+ corroborarem os cálculos.

O processo de fotoassociação é também confirmado pelo sinal de íons moleculares como função da intensidade do laser de fotoassociação, presente na Figura 34, onde a dependência linear evidencia que a fotoassociação realizada neste experimento é um processo induzido por um fóton. Ademais, a dependência quadrática do sinal de $^{85}\text{Rb}_2^+$ como função da intensidade do laser de fotoionização está em concordância com o processo induzido pela técnica de ionização por dois fótons (REMPI $1 + 1$).

Quando o diodo superluminescente é injetado no amplificador de fibra de alta potência, com seu espectro adequadamente moldado (como explicado na seção 3.2.3), as moléculas são bombeadas opticamente ao estado vibracional $v_x = 0$ do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$. A influência da luz banda larga é muito clara e pôde ser facilmente observada nos espectros de REMPI (Figura 36). Sem a luz do DSL, a alta densidade de picos no espectro mostra que muitos níveis vibracionais estão ocupados. Em

contrapartida, quando a luz banda larga foi incluída no experimento, o número de picos caiu drasticamente enquanto os picos remanescentes tiveram suas amplitudes acrescidas. A medida das estruturas rotacionais pela técnica de depleção do sinal de íons moleculares (Figura 43) confirmou que os picos no espectro com bombeamento óptico eram de fato devido às moléculas no nível no nível vibracional fundamental absoluto.

Por fim, verificamos que o feixe de alta potência focalizado sobre os átomos da AMO também operava como uma armadilha de dipolo para aprisionar as moléculas (Figura 44). Confirmando, assim, o processo de fotoassociação, resfriamento vibracional e aprisionamento molecular pelo feixe de alta potência. O cálculo da taxa de espalhamento de fótons não ressonantes entre os níveis $v_x = 0$ do potencial fundamental $X^1\Sigma_g^+$ e o nível $v = 0$ do potencial excitado 0_u^+ evidenciou que a luz banda larga é o principal fator limitante do tempo de vida de aprisionamento das moléculas na armadilha de dipolo.

Esta técnica abre a possibilidade de produzir moléculas heteronucleares diatômicas no estado fundamental a partir de duas armadilhas magneto-ópticas sobrepostas de duas espécies atômicas distintas. Um exemplo de especial interesse são moléculas diatômicas constituídas por um átomo alcalino e um átomo alcalinoterroso, como moléculas de RbSr, RbYb ou LiYb, porque elas possuem tanto um momento magnético não nulo quanto um forte momento de dipolo elétrico permanente em seu estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma^+$. (96-97) Estas propriedades as tornam adequadas para simulações quânticas de magnetismo e fases quânticas topológicas mediadas pela interação dipolo-dipolo elétrico. (98–101) É difícil aplicar magnetoassociação nessa classe de moléculas, pois nesses casos as ressonâncias magnéticas de Feshbach são extremamente estreitas. (102-103) Por outro lado, se usarmos um amplificador de luz na região de 1050 nm a 1080 nm, é possível fotoassociar moléculas de RbSr através do estado eletrônico excitado $(2)^2\Sigma^+$ e bombeá-las opticamente para o nível fundamental $v_x = 0$. Os FCFs entre os níveis dos estados eletrônicos $X^2\Sigma^+$ e $(2)^2\Sigma^+$ são favoráveis para o bombeamento óptico, pois ambos estados eletrônicos têm seus mínimos próximos de 4,5 Å. (97) Além disso, a capacidade desta técnica em capturar tanto átomos quanto moléculas no estado fundamental abre a possibilidade de estudarmos interações do tipo átomo-molécula, que são de crescente interesse à comunidade científica no campo de

física atômica e molecular. Uma possibilidade seria investigar experimentalmente novas ressonâncias de fotoassociação em uma mistura fria contendo átomos e moléculas, o que poderia levar à formação de trímeros. (104) Outra possibilidade seria investigar interações entre uma molécula no estado fundamental e um átomo de Rydberg. (105)

Em um contexto geral, nossa técnica experimental contribui para o desenvolvimento das pesquisas na área de moléculas frias. A técnica implementada é notavelmente mais simples que outros métodos e aparatos existentes até o presente momento (apresentados na seção 2.3) e esperamos que nossa contribuição seja útil a outros grupos de pesquisa.

No novo experimento de feixe supersônico, moléculas quentes de Rb_2 foram geradas e pudemos detectá-las pela técnica de REMPI. O espectro de ionização (Figura 48) mostrou que as moléculas estão distribuídas principalmente nos cinco primeiros níveis vibracionais ($v_x = 0$ a 4) do estado eletrônico fundamental $X^1\Sigma_g^+$. Percebemos que a luz banda larga do diodo superluminescente pode ser aplicada para resfriar vibracionalmente as moléculas do feixe. Assim, quando incidirmos o feixe de luz banda larga, devidamente moldado para que o nível $v_x = 0$ seja um estado escuro, contrapropagante ao feixe de moléculas devemos observar apenas picos devido as transições de $v_x = 0 \rightarrow v_B$ no espectro de ionização. Para produzir moléculas no estado rovibracional fundamental $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0)$, geraremos um espectro luminoso banda larga a partir de um laser de diodo estreito pela técnica de FSF. A incidência de ambas fontes contínuas de luz sobre o feixe molecular permitirá que as moléculas tenham seus graus de liberdade de vibração e rotação resfriados simultaneamente.

Por último, propomos um método de desaceleração das moléculas no estado fundamental utilizando um laser estreito contínuo sintonizado na transição $X^1\Sigma_g^+(v_x = 0, J_x = 0) \rightarrow B^1\Pi_u(v_B = 0, J_B = 1)$. Assim, o laser estreito faria o papel de um feixe de desaceleração enquanto as luzes banda largas funcionariam como rebombeio, transferindo as moléculas ao seu nível rovibracional fundamental. A simulação de Monte Carlo para desaceleração (seção 5.3) fortalece nossa hipótese que as moléculas podem ser desaceleradas pela aplicação de um campo magnético inhomogêneo em conjunto com os feixes de luzes contraprogantes. Esse método proposto é mais versátil que as técnicas atualmente empregadas para resfriar moléculas usando laser, pois poderá ser aplicado

a uma ampla classe de moléculas diatômicas. Com o esquema de rebombeio utilizando fontes de luz banda larga a molécula não necessita ter uma transição quase vertical (FCF ~ 100 %) entre o estado fundamental e o estado excitado usado para resfriar a amostra. O novo experimento trará a possibilidade de que novos estudos envolvendo colisões moleculares no regime ultrafrio sejam realizados.

REFERÊNCIAS

- 1 MCEVILLEY, T. **The shape of ancient thought**: comparative studies in Greek and Indian philophies. New York: Allworth Press, 2001.
- 2 EINSTEIN, A. On the quantum theory of radiation. **Physikalische Zeitschrift**, v. 18, p. 121-128, 1917.
- 3 COOK, R. J. Atomic motion in resonant radiation: an application of Erenfest's theorem. **Physial Review A**, v. 20, n. 1, p. 224-228, 1979.
- 4 CHU, S. *et al.* Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 1, p. 48-51, 1985.
- 5 RAAB, E. L. *et al.* Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 23, p. 2631-2634, 1987.
- 6 DAVIS, K. B. *et al.* Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 22, p. 3969-3973, 1995.
- 7 DEMARCO, B.; JIN, D. S. Onset of Fermi degeneracy in a trapped atomic gas. **Science**, v. 285, n. 5434, p. 1703-1706, 1999.
- 8 TAKAMOTO, M. *et al.* An optical lattice clock. **Nature**, v. 435, p. 321-324, 2005. doi:10.1038/nature0341.
- 9 BLOCH I. Ultracold quantum gases in optical lattices. **Nature Physics**, v. 1, p. 23-30, 2005. doi: 10.1038/nphys138.
- 10 BLOCH I. *et al.* Many-body physics with ultracold gases. **Review of Modern Physics**, v. 80, n. 3, p. 885-964, 2008.
- 11 WEISS, D. S.; SAFFMAN, M. Quantum computing with neutral atoms. **Physics Today**, v. 70, n. 7, p. 44-50 (2017).
- 12 KREMS, R. V. Cold controlled chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 4079-4092 (2008). doi:10.1039/b82322k
- 13 HUTSON, J. M. Ultracold chemistry. **Science**, v. 327, n. 5967, p. 788-789 (2010).
- 14 BALAKRISHNAN, N. Perspective: ultracold molecules and the dawn of cold controlled chemistry. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 15, p. 150901, 2016.
- 15 MENEGATTI, C. R.; MARANGONI B. S.; MARCASSA, L. G. Observation of cold Rb₂ molecules trapped in an optical dipole trap using a laser-pulse-train technique. **Physical Review A**, v. 84, n. 5, p. 053405, 2011.

- 16 MENEGATTI, C. R. *et al.* Trap loss in a rubidium crossed dipole trap by short-range photoassociation. **Physical Review A**, v. 87, n. 5, p. 053404, 2013.
- 17 LAHAYE T. *et al.* The physics of dipolar bosonic quantum gases. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 1- 41, 2009.
- 18 KOZLOV, M.; Labzowsky L. N. Parity violation effects in diatomics. **Journal of Physics B: atomic, molecular and optical physics**, v. 28, n. 10, p. 1933-1961, 1995.
- 19 FLAMBAUM, V. V.; GINGES, J. S. M. Resonance reactions and enhancement of weak interactions in collisions of cold molecules. **Physical Review A**, v. 74, n. 2, p. 025601, 2006.
- 20 DEMILLE D. *et al.* Using molecules to measure nuclear spin-dependent parity violation. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 2, p. 023003, 2008.
- 21 CAHN S. B. *et al.* Zeeman-tuned rotational level-crossing spectroscopy in diatomic free radical. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 16, p. 163002, 2014.
- 22 HUDSON J. J. *et al.* Measurement of the electron electric dipole moment using YbF molecules. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 2, p. 023003, 2002.
- 23 KOZLOV, M. G.; DEMILLE, D. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in PbO. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 13, p. 133001, 2002.
- 24 DEMILLE, D. Diatomic molecules, a window onto fundamental physics. **Physics Today**, v. 68, n. 12, p. 34-40, 2015.
- 25 DEMILLE, D. *et al.* Enhanced sensitivity to variation of m_e/m_p in molecular spectra. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 4, p. 043202, 2008.
- 26 HUDSON, J. J. *et al.* Improved measurement of the shape of the electron. **Nature**. v. 473, p. 493- 495, 2011.
- 27 BARON, J. *et al.* Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron. **Science**, v. 343, n. 6168, p. 269-272, 2014.
- 28 OSPELKAUS, S. *et al.* Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold potassium-rubidium molecules. **Science**, v. 327, n. 5967. p. 853-857, 2010.
- 29 DEMILLE, D. Quantum computation with trapped polar molecules. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 6, p. 067901, 2002.
- 30 ANDRÉ, A. *et al.* A coherent all-electrical interface between polar molecules and mesoscopic superconducting resonators. **Nature Physics**, v. 2, p. 636-642, 2006.

- 31 PUPILLO, G. *et al.* Cold atoms and molecules in self-assembled dipolar lattices. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 5, p. 050402, 2008.
- 32 BÜCHLER, H. P. *et al.* Strongly correlated 2D quantum phases with cold polar molecules: controlling the shape of the interaction potential. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 6, p. 060404, 2007.
- 33 VAN DE MEERAKKER, S. Y. T. *et al.* Direct measurement of the radiative lifetime of vibrationally excited OH radicals. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 1 p. 013003, 2005.
- 34 CARR, L. D. *et al.* Cold and ultracold molecules: science, technology and applications. **New Journal of Physics**, v. 11, n. 5, p. 055049, 2009.
- 35 BRANSDEN, B. H. *et al.* **Physics of atoms and molecules**. New York: Prentice Hall, 2003.
- 36 HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure. I.** spectra of diatomic molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.
- 37 FRANCK, J.; DYMOND, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. **Transactions of Faraday Society**, v. 21, p. 536-542, 1926. doi: 10.1039/TF9262100536.
- 38 CONDON, E. U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. **Physical Review**, v. 32, n. 6, p. 858-872, 1928.
- 39 BEUC, R. *et al.* Absorption spectroscopy of the rubidium dimer in an overheated vapor: an accurate check of molecular structure and dynamics. **Physical Review A**, v. 75, n. 3, p. 032512, 2007.
- 40 SALAMI, H.; BERGEMAN, T.; HUENNEKENS, J. Spectroscopy observations, spin-orbit functions, and coupled-channel deperturbation analysis of data on the $A^1\Sigma_g^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Rb_2 . **Physical Review A**, v. 80, n. 2, p. 022515, 2009.
- 41 BETHLEM, H.; BERDEN, G.; MEIJER, G. Decelerating neutral dipolar molecules. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 8, p. 1558-1561, 1999.
- 42 VAN DE MEERAKKER, S. Y. T. *et al.* Manipulation and control of molecular beams. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 9, p. 4828-4878, 2012.
- 43 VANHAECKE N. *et al.* Multistage Zeeman deceleration of hydrogen atoms. **Physical Review A**, v. 75, n. 3, p. 031402, 2007.
- 44 NAREVICIUS, E. *et al.* Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils: a molecular coilgun. **Physical Review A**, v. 77, n. 5, p. 051401, 2008.

45 SHUMAN, E. S. *et al.* Radiative force from optical cycling on a diatomic molecule. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 22, p. 223001, 2009.

46 SHUMAN, E. S.; BARRY, J. F.; DEMILLE, D. Laser cooling of a diatomic molecule. **Nature**, v. 467, p. 820-823, 2010.

47 HUNTER, L. R. *et al.* Prospects for laser cooling TIF. **Physical Review A**, v. 85, n. 1, p. 012511, 2012.

48 HUMMON, M. T. *et al.* 2D magneto-optical trapping of diatomic molecules. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 14, p. 143001, 2013.

49 COLLOPY, A. L. *et al.* 3D magneto-optical trap of yttrium monoxide. **Physical Review Letters**, v. 121, n. 21, p. 213201, 2018.

50 ZHELYAZKOVA, V. *et al.* Laser cooling and slowing of CaF. **Physical Review A**, v. 89, n. 5, p. 053416, 2014.

51 WEINSTEIN, J. D. *et al.* Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. **Nature**, v. 395, p. 148-150, 1998. doi: 10.1038/25949.

52 BAKKER, J. M. *et al.* Magnetic trapping of buffer-gas-cooled chromium atoms and prospects for the extension to paramagnetic molecules. **Journal Physics B: atomic, molecular and optical physics**, v. 39, n. 19, p. S1111-S1123, 2006.

53 ELIOFF, M. S.; VALENTINI, J. J.; CHANDLER, D. W. Subkelvin cooling NO molecules via "Billiard-like" collisions with argon. **Science**, v. 302, n. 5652, p. 1940-1943, 2003.

54 HARRIS, J. G. E. *et al.* Buffer gas cooling and trapping of atoms small effective magnetic moments. **Europhysics Letters**, v. 67, n. 2, p. 198-204, 2004.

55 SACRAMENTO, R. L. *et al.* Matrix isolation sublimation: an apparatus for producing cryogenic beams of atoms and molecules. **Review of Scientific Instruments**, v. 86, n. 7, p. 073109, 2015.

56 DECARVALHO, R. *et al.* Buffer-gas loaded magnetic traps for atoms and molecules. **European Physical Journal D**, v. 7, n. 3, p. 289-309, 1999.

57 MAUSSANG, K. *et al.* Zeeman relaxation of CaF in low-temperature collisions with helium. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 12, p. 123002, 2005.

58 TIMMERMANS, E. *et al.* Feshbach resonances in atomic Bose-Einstein condensates. **Physics Reports**, v. 315, n. 1-3, p. 199-230, 1999.

59 HEINZEN, D. J. *et al.* Superchemistry: dynamics of coupled atomic and molecular Bose-Einstein condensates. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 22, p. 5029-5033, 2000.

- 60 INOUE, S. *et al.* Observation of Feshbach resonance in a Bose-Einstein condensate. **Nature**, v. 392, p. 151-154, 1998. doi:10.1038/32354.
- 61 WINKLER, K. *et al.* Coherent optical transfer of Feshbach molecules to a lower vibrational state. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 4, p. 043201, 2007.
- 62 BLACLEY, C. L. *et al.* Feshbach resonances in ultracold ^{85}Rb . **Physical Review A**, v. 87, n. 3, p. 033611, 2013.
- 63 DANZL, J. G. *et al.* Quantum gas of deeply bound ground state molecules. **Science**, v. 321, n. 5892, p. 1062-1066, 2008.
- 64 DANZL, J. G. *et al.* An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice. **Nature Physics**, v. 6, p. 265-270, 2010. doi: 10.1038/nphys1533
- 65 TAKEKOSHI, T. *et al.* Ultracold dense samples of dipolar RbCs molecules in the rovibrational and hyperfine ground state. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 20, p. 205301, 2014.
- 66 NI, K.-K. *et al.* A High phase-space density gas of polar molecules. **Science**, v. 322, n. 5899, p. 231-235, 2008.
- 67 MOLONY, P. K. *et al.* Production of ultracold $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ in the absolute ground state: complete characterisation of the stimulated raman adiabatic passage transfer. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 3811, p. 1-8, 2016.
- 68 JONES, K. M. *et al.* Ultracold photoassociation spectroscopy: long-range molecules and atomic scattering. **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 2, p. 483-535, 2006.
- 69 SHIMASAKI, T.; KIM, J. T.; DEMILLE, D. Production of RbCs molecules in the rovibronic ground state via short-range photoassociation to the $2^1\Pi_1$, $2^3\Pi_1$ and $3^3\Sigma_1^+$. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 3677, p. 1-7, 2016.
- 70 SHIMASAKI, T.; KIM, J. T.; DEMILLE, D. Continuous production of rovibronic-ground-state RbCs molecules via short-range photoassociation to the $b^3\Pi_1$ - $c^3\Sigma_1^+$ - $B^1\Pi_1$ states. **Physical Review A**, v. 98, n. 4, p. 043423, 2018.
- 71 VITEAU, M. *et al.* Optical pumping and vibrational cooling of molecules. **Science**, v. 321, n. 5886, p. 232-234, 2008.
- 72 MANAI, I. *et al.* Rovibrational cooling of molecules by optical pumping. **Physical Review Letters**, v. 109, n. 18, p. 183001, 2012.
- 73 WAKIM, A. *et al.* Luminorefrigeration: vibrational cooling of NaCs. **Optics Express**, v. 20, n. 14, p. 16083-16091, 2012.

74 METCALF, H. J.; STRATEN, P. V. D. **Laser cooling and trapping**. Berlin: Springer, 1999.

75 GRIMM, R.; WIDEM, M. Optical dipole traps for neutral atoms. **Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics**. v. 42, p. 95-170, 2000. doi: 10.1016/S1049-250X(08)60186-X.

76 PHILLIPS, W. D.; METCALF H. Laser deceleration of an atomic beam. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 9, p. 596-599, 1982.

77 HARRIS, M. L. *et al.* Polarization spectroscopy in rubidium and cesium. **Physical Review A**, v. 73, n. 6, p. 062509, 2006.

78 KUPPENS, S. J. M. *et al.* Loading an optical dipole trap. **Physical Review A**, v. 62, n. 1, p. 013406, 2000.

79 WANG, D. *et al.* Rotationally resolved depletion spectroscopy of ultracold KRb molecules. **Physical Review A**, v. 75, n. 3, p. 032511, 2007.

80 DEIGLMAYER, J. *et al.* Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 13, p. 133004, 2008.

81 SHIMASAKI, T. *et al.* Production of rovibronic-ground-state RbCs molecules via two-photon-cascade decay. **Physical Review A**, v. 91, n. 2, p. 021401, 2015.

82 CHUU, C.-S. *et al.* Quantum memory with optically trapped atoms. **Physical Review Letters**. v. 101, n. 12, p. 120501, 2008.

83 BERGEMAN, T. *et al.* Photoassociation of ^{85}Rb atoms into 0_u^+ states near the $5S+5P$ atomic limits. **Journal of Physics B: atomic molecular and optical physics**, v. 39, n. 19, p. S813-S823, 2006.

84 HUANG, Y. *et al.* Formation, detection and spectroscopy of ultracold Rb_2 in the ground $X^1\Sigma_g^+$ state. **Journal of Physics B: atomic molecular and optical physics**, v. 39, n. 19, p. S857-S869, 2006.

85 LETT, P. D. *et al.* Spectroscopy of Na_2 by photoassociation of laser-cooled Na. **Physical Review Letters**, v. 71, n. 14, p. 2200-2203, 1993.

86 DEIB, M. *et al.* Polarizability of ultracold Rb_2 molecules in the rovibrational ground state of a $a^3\Sigma_u^+$. **New Journal Physics**, v. 17, n. 6, p. 1-14, 2015.

87 DEIB, M. *et al.* Mixing of 0^+ and 0^- observed in the hyperfine and Zeeman structure of ultracold Rb_2 molecules. **New Journal Physics**, v. 17, n. 8, p. 1-17, 2015.

- 88 AMIOT, C. Laser-induced fluorescence of Rb₂: the (1)¹Σ_g⁺(X), (2)¹Σ_g⁺, (1)¹Π_u(B), (1)¹Π_g, and (2)¹Π_u(C) electronic states. **Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 12, p. 8591-8604, 1990.
- 89 AMIOT, C.; Vergès J. Optical-optical double resonance and Fourier transform spectroscopy: the Rb₂ B¹Π_u electronic state up to the quasibound energy levels. **Chemical Physics Letters**, v. 274, n. 1-3, p. 91-98, 1997.
- 90 BECKER, E.; BIER, K.; HNKES, W. Strahlen aus kondensierten atomen und molekeln im hochvakuum. **Zeitschrift für Physik**, v. 146, p. 33-338, 1956.
- 91 CADWELL, C. D.; ENGELKE, F.; HAAGE, H. High resolution spectroscopy in supersonic nozzle beams: the Rb₂ B¹Π_u-X¹Σ_g⁺ band system. **Chemical Physics**, v. 54, n. 1, p. 21-31, 1980.
- 92 BREFORD, E. J.; ENGELKE, F. Laser-induced fluorescence in supersonic nozzle beams predissociation in the Rb₂ C¹Π_u and D¹Π_u. **Chemical Physics Letters**, v. 75, n. 1, p. 132-139, 1980.
- 93 PASSAGEM, H. F. *et al.* Continuous loading of ultracold ground-state ⁸⁵Rb₂ molecules in a dipole trap using a single light beam. **Physical Review Letters**, v. 122, n. 12, p. 123401, 2019.
- 94 YATSENKO L. P.; SHORE, B. W.; BERGMANN, K. Theory of a single frequency-shifted feedback laser. **Optical Communications**, v. 236, n. 1-3, p. 183-202, 2004.
- 95 BAYERLE, A. *et al.* Tapered amplifier laser with frequency-shifted feedback. **SciPost Physics**, v. 1, n. 2, p. 1-9, 2018.
- 96 ZUCHOWSKI, P. S.; GUÉROUT, R.; DULIEU, O. Ground-and excited-state properties of the polar and paramagnetic RbSr molecule: a comparative study. **Physical Review A**, v. 90, n. 1, p. 012507, 2014.
- 97 CIAMEI, A. *et al.* The RbSr ²Σ⁺ ground state investigated via spectroscopy of hot and ultracold molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 41, p. 26221-26240, 2018.
- 98 PÉREZ-RIOS, J.; HERRERA, F.; KREMS, R. V. External field control of collective spin excitations in an optical lattice of ²Σ molecules. **New Journal of Physics**, v. 12, n. 10, p. 1-15, 2010.
- 99 MICHELO, A.; BRENNEN, G. K.; ZOLLER, P. A toolbox for lattice spin models with polar molecules. **Nature**, v. 2, p. 341-347, 2006.
- 100 BARANOV, M. A. Condensed matter theory of dipolar quantum gases. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 9, p. 5012-5061, 2012.

101 BOHN, J. L.; REY, A. M.; YE, J. Cold molecules: progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter. **Science**, v. 357, n. 6355, p. 1002-1010, 2017.

102 ZUCHOWSKI, P. S.; ALDEGUNDE, J.; HUTSON, J. M. Ultracold RbSr molecules Can Be formed by magnetoassociation. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 15, p. 153201, 2010.

103 BRUE, D. A.; HUTSON, J. M. Magnetically tunable Feshbach resonances in ultracold Li-Yb molecules. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 4, p. 043201, 2012.

104 PÉREZ-RIOS, J.; LEPERS, M.; DULIEU, O. Theory of long-range ultracold atom-molecule photoassociation. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 7, p. 073201, 2015.

105 FERNÁNDEZ, J. A.; SCHMELCHER, P.; GONZÁLEZ-FÉREZ, R. Ultralong-range triatomic Rydberg molecules in an electric field. **Journal of Physics B: atomic, molecular and optical physics**, v. 49, n. 12 , p. 1-8, 2016.

APÊNDICE A - LISTA DE PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS

- Publicações:

1. **Henry Fernandes Passagem**, Ricardo Colín-Rodriguez, Paulo Cesar Ventura da Silva, Nadia Bouloff-Maafa, Olivier Dulieu, Luis Gustavo Marcassa. Formation of ultracold molecules induced by a high-power single-frequency fiber laser. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 50, n. 4 (2017).
2. **Henry Fernandes Passagem**, Ricardo Colín-Rodriguez, Jonathan Tallant, Paulo Cesar Ventura da Silva, Nadia Bouloff-Maafa, Olivier Dulieu, Luis Gustavo Marcassa. Continuous Loading of Ultracold Ground-State $^{85}\text{Rb}_2$ Molecules in a Dipole Trap Using a Single Light Beam. **Physical Review Letters**, v. 122, n. 123401 (2019).

- Conferências:

1. **Henry F. Passagem**, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Luis G. Marcassa. Depletion spectroscopy of ultracold $v_x = 0$ $^{85}\text{Rb}_2$ molecules trapped in a crossed optical dipole trap. At 50th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2019, Milwaukee, WI, United States.
2. **Henry F. Passagem**, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Luis G. Marcassa. Continuous loading of $v_x = 0$ $^{85}\text{Rb}_2$ ultracold molecules in a crossed optical dipole trap from a magneto-optical trap At 49th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2018, Ft. Lauderdale, FL, United States.
3. **Henry F. Passagem**, Luis G. Marcassa. Production and trapping of ultracold vibrational ground state molecules by a high-power light beam. At Brazilian Physical Society Meeting 2017 XL ENFMC, 2017, Armação dos Búzios, RJ, Brazil.

4. **Henry F. Passagem**, Ricardo Rodriguez, Paulo Ventura, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Luis G. Marcassa. Formation of ultracold molecules induced by a high-power single frequency fiber laser. At 48th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2017, Sacramento, CA, United States.
5. **Henry F. Passagem**, Luis G. Marcassa. Continuous production of Rb_2 in the ground vibrational state. At School on Interaction of Light with Cold Atoms, 2017, São Paulo, SP, Brazil.
6. **Henry F. Passagem**, Ricardo Rodriguez, Paulo Ventura, Nadia Bouloufa, Olivier Dulieu, Luis G. Marcassa. Short-Range Photoassociation of Rb_2 by a high power fiber laser. At 47th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2016, Providence, RI, United States.
7. **Henry F. Passagem**, Paulo Ventura, Jonathan Tallant, Luis G. Marcassa. Vibrational Cooling of Photoassociated Homonuclear Cold Molecules. At 46th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, 2015, Columbus, OH, United States.
8. **Henry F. Passagem**, Jonathan Tallant, Luis G. Marcassa. Continuous Vibrational Cooling of Ground State Rb_2 . At Second International Workshop on Ultracold Rydberg Physics, 2014, Recife, PE, Brazil.