

# Largura de Linha

Tomando o nosso sistema modelo que possui dois níveis,  $E_2 - E_1 = h\nu$ , o aluno pode pensar que, neste sistema, todos os fótons emitidos têm a mesma exata energia  $h\nu$ . Essa definição precisa de  $\nu$ , ou das energias, vai de encontro com o princípio de incerteza.

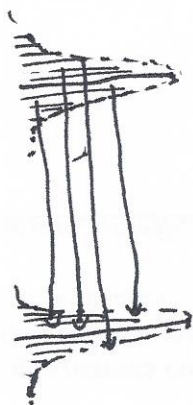
Seu assim, já esperamos que um dado estado desse sistema (átomo, molécula, etc) possui uma certa largura de linha.

Fisicamente, sem apelar para o princípio de incerteza, é razoável esperar que cada estado ~~for~~ eletrônico tem uma energia definida a menos de um  $\Delta E$ , ou seja, há uma largura de linha relacionada ao estado.

—  $|v_2\rangle$

$\Rightarrow$

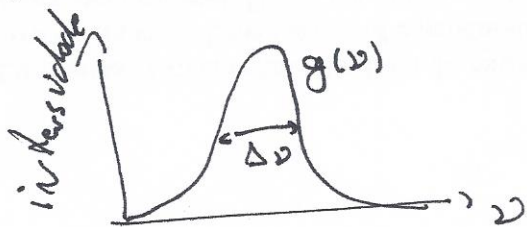
—  $|v_1\rangle$



Cada uma das ~~linhas~~ setas na figura indica transições possíveis!

Com isso, o espectro

emitido terá uma largura de linha  $g(\nu)$



(126)

Assim, a função  $g(\nu)$  pode ser definida em termos dos três processos já descritos: emissão espontânea, absorção, e emissão estimulada.

A primeira forma de definir  $e^- g(\nu)d\nu$  é a probabilidade de um fóton ser espontaneamente emitido com frequência entre  $\nu$  e  $\nu+d\nu$ .

Assim 
$$\int_0^{\infty} g(\nu)d\nu = 1$$

A segunda definição, em relação com a absorção, diz que  $g(\nu)d\nu$  é a "força" relativa com a qual a radiação entre  $\nu$  e  $\nu+d\nu$  é absorvida.

A última definição é similar à definição acima. No caso da emissão estimulada, definimos  $g(\nu)d\nu$  como a "força" relativa com a qual uma radiação entre  $\nu$  e  $\nu+d\nu$  pode levar o átomo a um estado de menor energia emitindo um fóton!

Independentemente da definição  $g(\nu)$  deve ser o mesmo para os três processos quando esses envolvem os mesmos dois estados.

Além disso, a largura de linha natural de uma emissão é muito menor que a sua frequência média, ou seja

$\Delta \nu \ll \nu_0$ . Com isso, os ~~coeficientes~~ coeficientes de Einstein (127) são os mesmos para as frequências centradas na largura de linha.

Note que a densidade de energia eletromagnética  $g(\nu)$  que está interagindo com o sistema pode ter uma largura de linha maior ou mais estreita que  $g(\nu)$ .

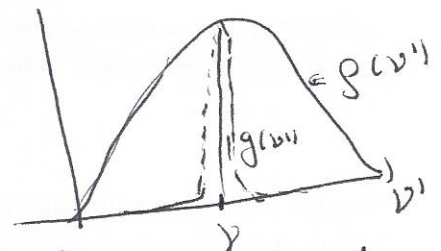
De forma geral, a equação de taxa para  $N_2$  pode ser escrita como:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radioativo}} = -A_{21} N_2 \cdot \overbrace{\int_0^\infty g(\nu) d\nu}^{=1} + B_{12} N_1 \int_0^\infty g(\nu) g(\nu) d\nu - B_{21} N_2 \int_0^\infty g(\nu) g(\nu) d\nu$$

duas situações interessantes são: quando a largura de linha de  $g(\nu)$  é muito maior ~~tem~~ que de  $g(\nu)$  e quando é muito mais estreita.

No primeiro caso, é uma boa aproximação tomar que

$$\int_0^\infty g(\nu') g(\nu') d\nu' = g(\nu)$$



e a equação acima volta ao caso quando não consideramos

$$g(\nu) : \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{rad}} = -A_{21} N_2 + B_{12} N_1 g(\nu) - B_{21} N_2 g(\nu)$$



Agora se  ~~$g(\nu)$~~   $\neq$  a largura de linha de  $g(\nu)$  (128)  
 e é muito mais estreito que  $g(\nu)$ , podemos aproximar  $g(\nu)$   
 como  $g(\nu) \approx g_\nu \cdot \delta(\nu' - \nu)$   
 $\hookrightarrow$  uma única frequência " $\nu$ "

Assim, temos:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{rad}} = -A_{21}N_2 - B_{21}J_2 g_\nu g(\nu) + B_{12}J_1 g_\nu g(\nu)$$

Agora, lembrando que  $B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}$

$$B_{21} = \frac{c}{n_g} \frac{g_2^2}{8\pi\nu^2} \frac{A_{21}}{h\nu}$$

Podemos escrever a densidade de campo eletromagnético  
 como função da sua intensidade

$g_\nu$  é a densidade de energia, portanto, e-  
 energia por volume! Intensidade indica a energia que  
 chega em uma área por segundo.

Em outras palavras, a intensidade é a densidade  
 de energia vezes a velocidade da luz, ou:

$$I_\nu = g_\nu \cdot \frac{c}{n_g} \quad \therefore$$

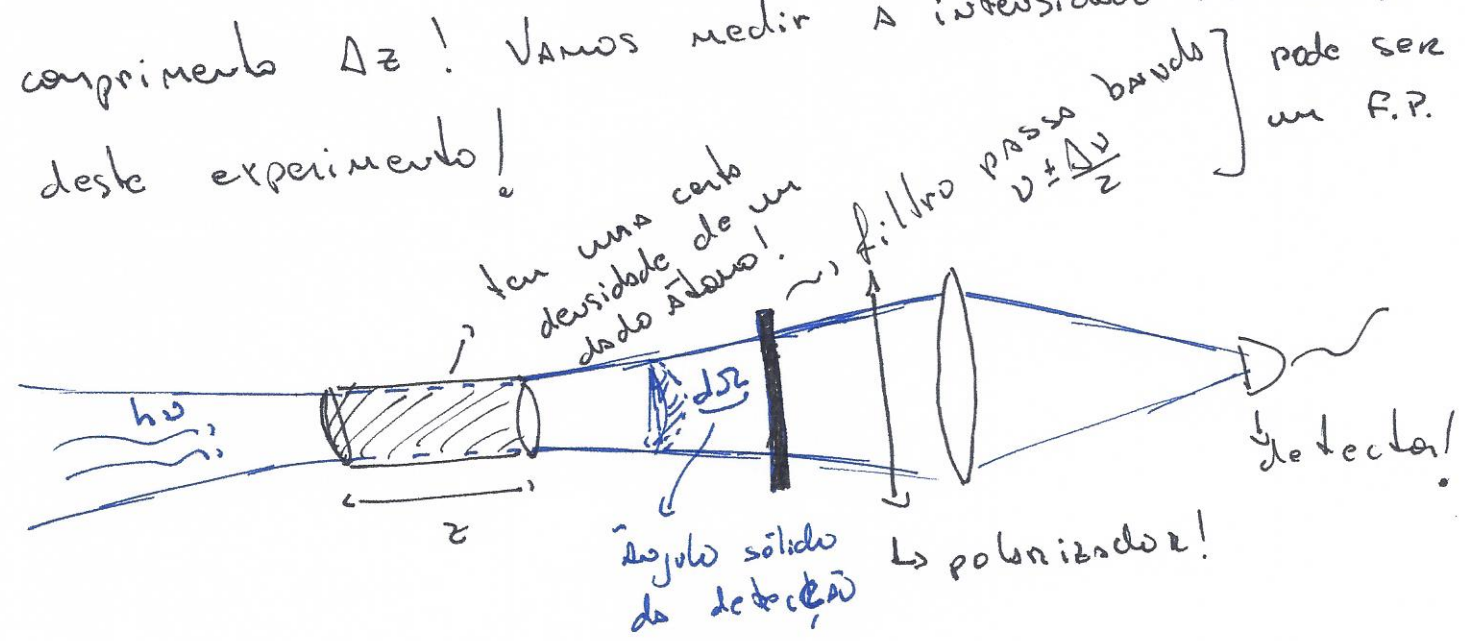
$$\begin{aligned} \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{rad}} &= -A_{21} N_2 - \frac{\omega^2}{8\pi m^2} \cdot \frac{1}{h\nu} \cdot \left( \frac{c}{n_g} \right) \cdot \overbrace{\left( A_{21} N_2 \right)}^{I_\nu} \cdot \overbrace{g(\nu)}^{I_\nu} \\ &\quad + \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{\omega^2}{8\pi m^2} \cdot \frac{1}{h\nu} \cdot \left( \frac{c}{n_g} \right) \cdot \overbrace{\left( A_{21} N_1 \right)}^{I_\nu} \cdot \overbrace{g(\nu)}^{I_\nu} \\ &= -A_{21} N_2 - \underbrace{\left[ \frac{\omega^2}{8\pi m^2} \cdot A_{21} \cdot g(\nu) \right]}_{\substack{\text{Seção de choque} \\ \text{de emissão estimulada} \\ \sigma_{\text{stim}}(\nu)}} \cdot \underbrace{\left[ \frac{I_\nu}{h\nu} \right]}_{\substack{\text{fluxo} \\ \text{de} \\ \text{fótons}}} \cdot \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] \\ \Rightarrow \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{rad}} &= -A_{21} N_2 - \sigma_{\text{stim}}(\nu) \cdot \frac{I_\nu}{h\nu} \cdot \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] \end{aligned}$$

Com essa equação, podemos descrever o processo de Amplificação óptica. Usaremos aqui um meio atômico, mas podemos expandir o raciocínio para sistemas mais complexos.

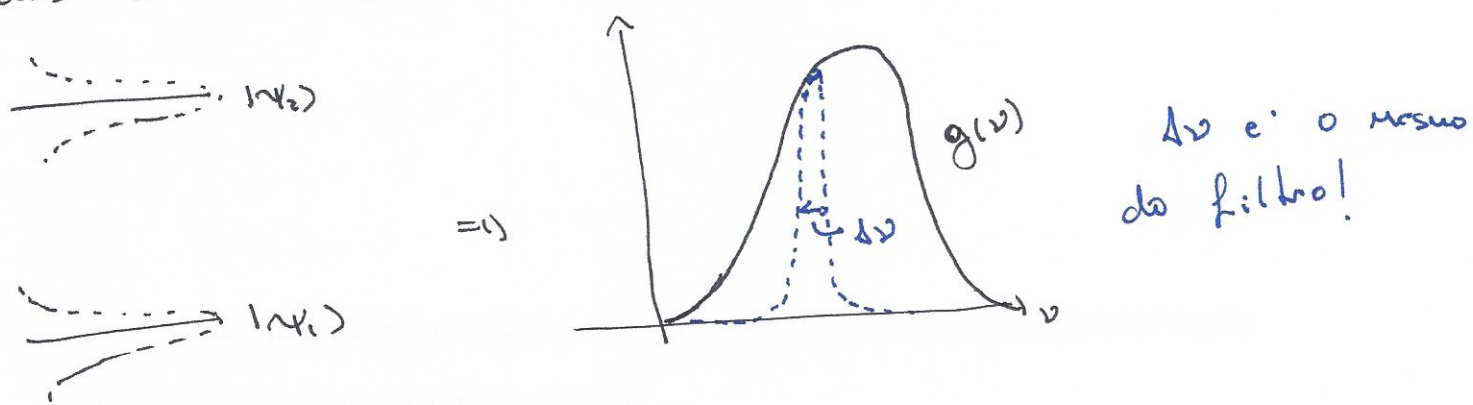
Quando falamos em amplificação, estamos dizendo que o campo de saída é mais intenso que o de entrada.

Em outras palavras, medimos uma intensidade maior na saída que na entrada.

Vamos propor um experimento: um feixe laser com  $\lambda$  passa por um conjunto de átomos numa célula de comprimento  $\Delta z$ ! Vamos medir a intensidade da luz que sai deste experimento!



Vamos assumir que o átomo do experimento pode estar no estado  $|v_1\rangle$  ou  $|v_2\rangle$  e que a largura de linha desses estados é menor que a do feixe laser:



Assim, o detector vai medir os dois processos

$$I_{det} = I_0 + I_{stim} - I_{abs} + I_{spont}$$

$\downarrow$  intensidade inicial       $\downarrow$  intensidade da radiação estimulada       $\downarrow$  intensidade da radiação perdida por absorção       $\downarrow$  intensidade de radiação emitida espontaneamente

Agora, vamos ver como  $\Delta I_\nu = I_{det} - I_0$  depende de cada termo:

|               | energia  | taxa do processo                                                  | largura de linha | probabilidade de polarização                                                      | contido no ângulo sólido                                                                  | # de átomos    |
|---------------|----------|-------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| $I_{stim} =$  | $+ h\nu$ | $B_{21} \cdot \frac{I_\nu}{c/mg}$                                 | $g(\nu)$         | 1                                                                                 | 1                                                                                         | $N_2 \Delta z$ |
| $I_{abs} =$   | $- h\nu$ | $B_{12} \frac{I_\nu}{c/mg}$                                       | $g(\nu)$         | 1                                                                                 | 1                                                                                         | $N_1 \Delta z$ |
| $I_{spont} =$ | $+ h\nu$ | $A_{21} \cdot \Delta \nu$<br>$\downarrow$<br>só essa fração passa | $g(\nu)$         | $\frac{1}{2}$<br>$\downarrow$<br>emissão espontânea pode ter qualquer polarização | $\frac{d\Omega}{4\pi}$<br>$\downarrow$<br>emissão espontânea pode ser em qualquer direção | $N_2 \Delta z$ |

ou seja, temos que:

$$\Delta I_\nu = \left[ \frac{h\nu}{c/mg} \cdot (B_{21} N_2 - B_{12} N_1) g(\nu) \right] I_\nu \Delta z + \frac{1}{2} \left[ h\nu A_{21} N_2 g(\nu) \Delta \nu \frac{d\Omega}{4\pi} \right]$$



ou ainda:

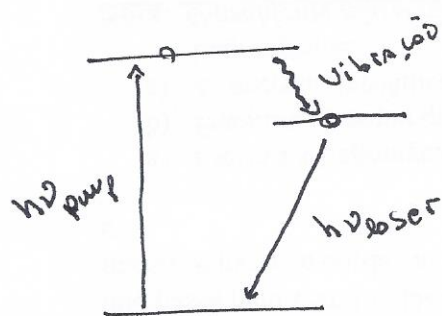
$$\frac{\Delta I_\nu}{\Delta z} \rightarrow \frac{dI_\nu}{dz} = \left( \frac{h\nu}{c/mg} (B_{21}N_2 - B_{12}N_1) g(\nu) \right) I_\nu + \frac{1}{2} \left( \frac{h\nu A_{21}N_2 g(\nu) \Delta\nu \frac{d\Omega}{4\pi}}{4\pi} \right)$$

No caso típico de um laser, com  $w_0 \approx 1 \text{ mm}$  e uma cavidade de  $1 \text{ m}$ , o ângulo sólido é da ordem de  $10^{-6}$ .

$\frac{d\Omega}{4\pi} \ll 1$ ! Além disso, o último termo é limitado por  $\frac{1}{2}$  e pela polarização ( $\frac{1}{2}$ ). Ou seja, o último termo só é importante se  $I_\nu$  é muito pequeno!

Na verdade, o último termo atua como um ruído, mas é fundamental para o laser! É ele que inicia o processo quando  $I_\nu$  é zero!

Como veremos mais adiante, lasers são sistemas de 3 ou 4 níveis de energia. Assim, o bombeio  $\nu_{\text{pump}}$  NÃO é ressonante e o  $\nu_{\text{laser}}$  temos  $I_{\text{laser}} = 0$  p/  $t = 0$ :



Nessa situação,  $I_{\text{laser}}$  aumenta à medida que  $N_2$  aumenta e quando  $I_\nu$  já é grande o suficiente, o segundo termo pode ser desprezado!!



Nessa situação, temos que

(133)

$$\frac{dI_\nu}{dz} = \underbrace{\left[ A_{21} \cdot \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} \cdot g(\nu) \right] \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right]}_{\gamma(\nu)} I_\nu \equiv \gamma(\nu) \cdot I_\nu$$

temos então que  $I_\nu$  aumenta se  $\frac{dI_\nu}{dz} > 0$  !

Note que o primeiro termo  $[ ]$  é sempre positivo, assim como  $I_\nu$ ! portanto, o que define o sinal de

$$\frac{dI_\nu}{dz} \text{ é } N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad \therefore \text{ se } N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1$$

temos amplificação de  $I_\nu$ .

Note também que a equação prevê um crescimento exponencial de  $I_\nu$  com  $\Delta z$  ! Mas isso só ocorre p/ pequenos  $I_\nu$ , no qual  $N_2$  e  $N_1$  não são fortemente afetados!

Se  $I_\nu$  é muito grande, podemos chegar numa situação que  $N_2$  diminui e não temos mais ganho efetivo, atingindo a saturação de ganho

Note também que, esperamos normalmente que  $N_1 > N_2$  como previsto por Boltzmann! Ou seja, para que tenhamos

Amplificação, precisamos inventar a população!

Lembramos que o termo  $\sigma_{stim}(\nu) = A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu)$

de forma similar, definimos

$$\sigma_{abs}(\nu) = \frac{g_2}{g_1} \sigma_{stim}(\nu)$$

Tomando a situação na qual a intensidade não altera significativamente  $N_2$  e  $N_1$ , chamamos  $n(\nu) \Rightarrow n_0(\nu)$  e este é constante!

Com isso, 
$$I_\nu(z) = I_\nu(0) \cdot e^{\frac{n_0(z) \cdot z}{G_0(z)}} = e^{n_0(z) \cdot z}$$

$G_0(\nu)$  é o ganho de baixo sinal de um amplificador de transmissão de

↳ note que depende de  $\nu$ !

Isso implica que o ganho é fortemente dependente de  $\nu$ ! e funciona como um filtro de frequências!

# Alargamento espectral

135

Como discontínuos  $\Delta E \neq 0$ , os estados envolvidos nos processos de absorção e emissão de fótons não possuem um energia definida, ou seja,  $\Delta E_i \neq 0$

A largura de linha associada a este estado  $e^-$  definida por vários fatores que podem ser divididos em 2 grupos:

- Alargamento homogêneo: processo de alargamento comum a todos átomos (partículas, moléculas), algo intrínseco do sistema

- Alargamento inhomogêneo: causado por diferenças entre as espécies emissores (átomos, partículas, etc).

Os alargamentos têm origens diversas e aqui vamos discutir alguns deles!

Alargamento homogêneo: Aqui vamos discutir alguns mecanismos que geram alargamento homogêneo!

O primeiro deles é mais "natural" e é o fato de que o elétron tem um tempo de vida no estado, de modo que, pelo princípio de incertezas, como  $E_i$  é finito,  $\Delta E_i > 0$ .



Assim, seja  $\Delta E_i$  a largura a meia altura do máximo, podemos descrever a probabilidade de encontrar o elétron em uma energia  $E$  como:

$$P_i(E) = \frac{\Delta E_i}{2\pi [(E - E_i)^2 + (\Delta E_i/2)^2]}$$

A forma Lorentziana da largura de linha natural tem duas origens, uma matemática (ajuda nas contas) e outra empírica (ajusta bem os dados experimentais).

Toda vez que um fóton de energia  $h\nu$  é emitido  $e^-$  por que houve uma transição entre um nível  $E_2 + \delta E_2$  e  $E_1 + \delta E_1$  de modo que a diferença de energia é exatamente  $h\nu$ .

Assim, chamando: Energia em ② =  $x + E_1 + h\nu$

Energia em ① =  $x + E_1$

$$\text{e } \delta = h\nu - (E_2 - E_1)$$

temos que

$$g(h\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta E_1}{2\pi} \left[ \frac{1}{x^2 + \left(\frac{\Delta E_1}{2}\right)^2} \right] \left[ \frac{\Delta E_2}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\delta+x)^2 + \left(\frac{\Delta E_2}{2}\right)^2} \right] dx$$

ou seja, a largura de linha de emissão e a convolução das larguras de linha dos Estados.

Resolvendo a integral temos que:

$$g(h\nu) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta E_2 + \Delta E_1}{[h\nu - (E_2 - E_1)]^2 + [(\Delta E_2 + \Delta E_1)/2]^2}$$

O resultado importante aqui é que ambos estados contribuem para o alargamento.

Chamando  $E_2 - E_1 = h\nu_0$  e  $\mathcal{G}_i = \frac{\hbar}{\Delta E_i}$

podemos escrever, em termos da frequência:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu}{2\pi \cdot [(\nu_0 - \nu)^2 + (\frac{\Delta\nu}{2})^2]} \quad \text{com} \quad \Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\mathcal{G}_1} + \frac{1}{\mathcal{G}_2} \right)$$

Note que essa largura de linha é extremamente fina e  $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\mathcal{G}_2} + \frac{1}{\mathcal{G}_1} \right)$  é chamado de largura de linha natural pois é a mínima largura de linha de uma transição.

Outros mecanismos de alargamento podem, eventualmente, ser ~~cancelados~~ ~~mas~~ eliminado, mas  $\Delta\nu_n$  não!

Em sistemas atômicos uma importante fonte de alargamento homogêneo é o chamado alargamento colisional ou de pressão.

Simplesmente, este alargamento ocorre por que átomos podem colidir no sistema e cada colisão gera um mudança no fase do campo emitido. Esse período de fase é tipicamente muito mais rápido que o tempo de vida do estado.

A descontinuidade no campo gera uma largura de linha no domínio espectral.

De uma forma mais genérica, o alargamento por colisões é proporcional ao ~~numero~~<sup>densidade</sup> de átomos,  $N_m$ . A seção de choque de colisões  $\sigma$  e a velocidade relativa.

Se temos átomos do tipo  $m$  e do tipo  $n$  no sistema,

$$\gamma_{col} = N_m \sigma \cdot \left( \frac{8kT}{\pi} \left( \frac{1}{M_m} + \frac{1}{M_n} \right) \right)^{1/2}$$

$\swarrow \searrow$   
 massa dos átomos

Em sistemas mais complexos, o alargamento homogêneo pode se dar por interações com fônons, ou



seja, as vibrações da rede.

Isso é o que ocorre em sistemas moleculares e em NANO-sistemas. As ligações químicas permitem que a molécula vibre em vários modos, dando origem aos fônons ópticos e acústicos, cujas energias são da ordem de 1-10.1% da energia do fóton e resulta em alargamento.

Assim como o caso do alargamento por colisões, este processo pode ser reduzido se a temperatura é diminuída.

De toda forma, podemos escrever o alargamento homogêneo como:

$$g(\nu) = \frac{\Delta \nu_h}{2\pi \left[ (\nu_0 - \nu)^2 + \left( \frac{\Delta \nu_h}{2} \right)^2 \right]}$$

onde 
$$\Delta \nu_h = \frac{1}{2\pi} \left[ (A_2 + k_2) + (A_1 + k_1) + 2 \cdot \nu_{col} \right]$$

onde  $A_i = \frac{1}{\tau_i}$  : natural

$k_i = \frac{1}{\tau_{i, ext}}$  : alargamento homogêneo (e.g., fônons)

$\nu_{col}$  : colisional

cada termo  $A_i$ ,  $k_i$  ou  $\nu_{el}$  é mais relevante 140  
para um dado sistema (ou temperatura!).

Por exemplo, em sistemas atômicos  $\nu_{el}$  domina a temperatura ambiente. Já, para nano sistemas, o fator dominante é  $k_i$ .

De qualquer forma, escrevemos:

$$\Delta \nu_n = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{onde } T_2 = \underbrace{\text{tempo de perda de fase!}}_{\text{tempo que leva para perder fase p/ colisão, fônon, etc.}}$$

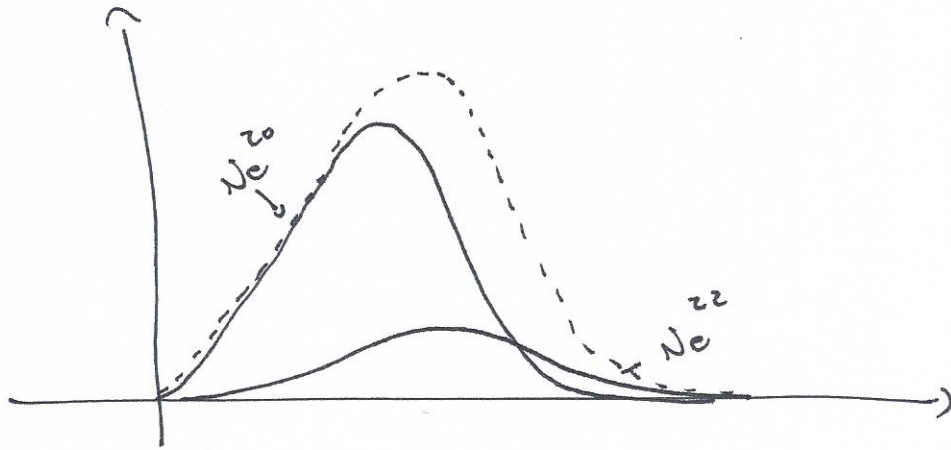
Outro tipo bastante relevante de alargamento é o inhomogêneo. Este tipo de alargamento tem origem em diferenças nas espécies emissoras.

Em sistemas atômicos a diferença pode ter origem na presença de isótopos (mesmo átomo com massa distinta), ou no efeito Doppler (mesmo átomo, mesma massa, mas velocidades distintas).

Um exemplo é o laser de gás Ne que possui dois isótopos  $Ne^{20}$  com 80% e  $Ne^{22}$  com 20%.

de abundância. Cada isótopo emite com uma dada 141  
 $g_h(\nu)$  e o resultado é a soma dos dois

$$g_{\text{Ne}}^{\text{Ne}}(\nu) = g_h^{\text{Ne}^{22}}(\nu) + g_h^{\text{Ne}^{20}}(\nu)$$



Note que  $g_{\text{Ne}}^{\text{Ne}}(\nu)$  NÃO é uma lorentziana!

O caso prático mais importante para átomos é o alargamento por efeito Doppler.

Quando a velocidade relativa do emissor ao receptor é pequena em comparação com "c", a frequência ~~em~~ medida pelo observador é:

$$\nu' = \nu_0 \cdot \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad \text{supondo movimento no eixo z!}$$

Assim, para um dado átomo com velocidade  $v_z$  o alargamento homogêneo é:

$$g_h(\nu, v_z) = \frac{\Delta \nu_h}{2\pi \left[ \left( \nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v_z}{c} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \nu_h}{2} \right)^2 \right]}$$



e o alargamento inhomogêneo e a soma sobre todos  $g_n(\nu, \nu_z)$ , considerando a fração da população naquela velocidade. (142)

Considerando a distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\left( \frac{M v_z^2}{2kT} \right)} dv_z$$

temos que

$$g(\nu) = \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\Delta \nu_n}{2\pi \left[ (\nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v_z}{c})^2 + \left( \frac{\Delta \nu_n}{2} \right)^2 \right]} \right] \cdot e^{-\left( \frac{M v_z^2}{2kT} \right)} dv_z$$

Esta integral não é de fácil resolução, mas casos específicos ilustram bem o problema.

Se a largura homogênea é muito estreita, então, podemos substituí-la por uma função  $\delta(\nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v_z}{c})$

Assim:

$$g(\nu) = \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v_z}{c}\right) e^{-\frac{M v_z^2}{2kT}} \cdot \underbrace{dv_z}_{\frac{c}{\nu_0} \cdot d\left(\frac{\nu_0 v_z}{c}\right)}$$

$$g(\nu) = \left( \frac{Mc^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\nu_0} \cdot e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \cdot \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2}$$

Note que este é o caso do "puro" alargamento (143)

Doppler e  $\Delta\nu_D = \left( \frac{8 k T \ln 2}{M c^2} \right)^{1/2} \cdot \nu_0 \Rightarrow$  largura a meia altura!

e a equação torna-se:

$$g(\nu) = \left( \frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\Delta\nu_D} e^{-4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2}$$

Este efeito, contudo, é relevante apenas em lasers de gás atômicos.

Em sistemas mais complexos, outros efeitos causam alargamento inhomogêneos muito maiores que  $\Delta\nu_D$ .

Em lasers de estado sólido alargamento inhomogêneo pode ocorrer por efeito Stark (campo elétrico local causa a separação dos níveis de energia). Um exemplo disso ocorre em lasers como Nd:YAG no qual o cristal de YAG é dopado com íons de Nd.

Yttrium Aluminium garnet

Além do efeito Stark, inhomogeneidades do cristal de YAG podem causar diferentes separações, gerando o alargamento.

Em sistemas compostos por nanomateriais, um grande <sup>(144)</sup> fonte de alargamento inhomogêneo e a dispersão de comprimentos e formas.

Todavia, como veremos adiante, comprimentos de linhas largas NÃO SÃO de todo mal. Engrusando para algumas aplicações  $\Delta\nu \ll \nu$  SÃO necessárias, como no caso de espectroscopia Raman, para outros  $\Delta\nu \lesssim \nu$  e - fundo mental. Por exemplo, na geração de pulsos ultracurtos.

Um laser operando em 600 nm com pulsos de 6 fs precisa ter um comprimento de linha de no mínimo  $\approx 100$  mm!