

AULA 18

Mecânica Quântica I

Vamos que a correção de estrutura fina (EF)

$$E_{EF} \sim (\alpha Z)^2 \frac{E_n}{n}$$

Vamos agora estimar a relação entre uma correção e a correção de estrutura hiperfina (EHF)

$$E_{EHF} \sim \frac{\mu_e \mu_N}{r^3}$$

o momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}$ é definido

como

$$\vec{\mu} \equiv g_N \mu_N \vec{I} \quad (1)$$

onde g_N = fator gromagnético do núcleo N

μ_N = magneton nuclear

$\vec{I}$ = spin nuclear

magneton de Bohr

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p c} = \frac{m_e}{m_p} \frac{e \hbar}{2 m_e c} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B \approx \frac{\mu_B}{1836} \quad (2)$$

$$E_{EHF} \sim \frac{2 e \hbar}{2 m_e c} \frac{e \hbar}{2 m_e c} \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{1}{r^3}$$

$$\sim \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{\alpha \hbar c \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \left(\frac{Z \alpha m_e c}{\hbar} \right)^3$$

$$= \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \alpha^2 Z \underbrace{\frac{1}{2} Z \alpha^2 m_e c^2}_{E_0}$$

p/ o estado fundamental

$$r \sim a_0 / Z = \frac{\hbar^2}{m_e e^2 Z} = \frac{1}{Z \alpha c m_e}$$

$$\frac{E_{EHF}}{E_{EF}} \sim \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{\alpha^2 Z E_0}{(\alpha Z)^2 E_0} \sim \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{1}{Z} \quad E_{EHF} \ll E_{EF}$$

podemos tratar H_{EHF} perturbativamente p/a base $|njlsm_j\rangle = |njl\rangle$ e nos preocupar apenas com os elementos de matriz dentro de um ^{nível} de estrutura fina i.e estados de mesmo n, j e l .

(b) Correção de Estrutura Hiperfina (EHF)

Vamos discutir 2 tipos de contribuição aqui:

- momento de dipolo magnético (M1)
 - momento de quadrupolo magnético (E2)
- } nuclear

(i) contribuição do momento de dipolo magnético nuclear (M1)

Como $\vec{\mu}$ é um operador vetorial, invariância por rotação implica que a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o elétron tenha a forma

$$H_{M1} = \vec{\mu} \cdot \vec{\Lambda} \quad (3)$$

onde $\vec{\Lambda}$ é o operador vetorial no espaço de Hilbert do elétron, assim,

$$\vec{\Lambda} = \lambda(r) \vec{j} \quad (4a)$$

λ só pode depender da coord. radial do elétron (inv. por rotação).

$$\lambda(r) = \frac{\langle \vec{j} \cdot \vec{\Lambda} \rangle_{jl}}{j(j+1)} \quad (4b)$$

Assim, nem o momento angular nuclear, $\vec{I}$, nem o momento angular do elétron, $\vec{J}$, são constantes de movimento, apenas o momento angular total do átomo

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (5)$$

é conservado.

Agora podemos escrever

$$H_{M1} = \vec{\mu} \cdot \vec{A} = \mu_N g_N \lambda(r) \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (6)$$

o que permite obter a dependência da estrutura fina devido o momento de dipolo magnético nuclear com F

$$\langle H_{M1} \rangle_{F I n l j} = \frac{1}{2} g_N \mu_N \langle \lambda(r) \rangle_{n l j} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (7)$$

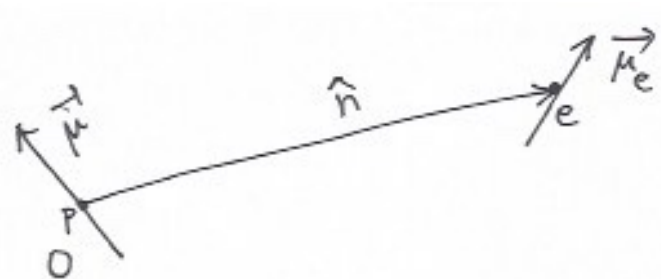
onde $\langle \lambda(r) \rangle_{n l j}$ é o valor esperado no estado eletrônico indicado. É fácil entender que a expressão (7) se aplica à átomos complexos se substituirmos $J \rightarrow$ momento angular total J dos elétrons no nível de interesse.

Vamos agora estabelecer a forma exata do operador $\vec{A}$. Primeiramente

- (1) determinar a interação devido a $\vec{\mu}$
- (2) calcular o valor esperado do operador ($\langle \lambda(r) \rangle_{n l j}$)

O potencial vet. e campo magnético devido a um dipolo nuclear magnético $\vec{\mu}$ (Jackson 5.6) na origem é

$$\vec{A} = \frac{1}{4\pi r^3} (\vec{\mu} \times \vec{r}) \quad \vec{B} = \frac{1}{4\pi r^3} [3\hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{\mu}) - \vec{\mu}] + \frac{2}{3} \vec{\mu} \delta(\vec{r}) \quad (3)$$



$$\hat{n} = \hat{r} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$$

a energia de interação entre o elétron e esse campo magnético é:

$$H_{MI} = \frac{|e|}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} - \vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{2\pi r^3} \vec{\mu} \cdot \vec{L} - \vec{\mu}_e \cdot \vec{B} \quad (8)$$

$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \vec{S}$ é o momento magnético do elétron, onde ignoramos o termo $\propto |\vec{A}|^2$

$$H_{MI} = \frac{2}{3} g_N g_e \mu_N \mu_B (\vec{S} \cdot \vec{I}) \delta(\vec{r}) + \frac{g_N \mu_N \mu_B}{4\pi r^3} \left\{ 2 \vec{I} \cdot \vec{L} + g_e [3 (\hat{n} \cdot \vec{S}) (\hat{n} \cdot \vec{I}) - \vec{S} \cdot \vec{I}] \right\}$$

$$\simeq \frac{4}{3} g_N \mu_N \mu_B (\vec{S} \cdot \vec{I}) \delta(\vec{r}) + \frac{g_N \mu_N \mu_B}{2\pi r^3} \left\{ \vec{L} \cdot \vec{I} + 3 [(\hat{n} \cdot \vec{S}) (\hat{n} \cdot \vec{I}) - \vec{S} \cdot \vec{I}] \right\} \quad (9)$$

onde usamos $g_e = 2$, que é uma boa aproximação.

Os dois termos de (9) tem propriedades distintas: o primeiro termo só contribui para $l=0$ - estados com $l \neq 0$ se anulam na origem; o segundo termo só tem valor esperado não nulo se $l \geq 1$ (Mostre!)

Como consequência p/ estados s ($l=0$) os desvios de estrutura hiperfina podem ser escritos como.

(4)

$$\Delta E_{n_0} = \frac{4}{3} g_N \mu_N \mu_B \frac{1}{2} [F(F+1) - I(I+1) - \frac{3}{4}] |\Psi_{n_0}(0)|^2$$

$$|\Psi_{n_0}(0)|^2 = \frac{1}{\pi n^3} \frac{Z^3}{a_0^3} \quad \text{onde voltamos a recuperar as unidades}$$

$$\boxed{l=0} \quad \Delta E_{n_0} = \frac{4}{3} \frac{\alpha^2 Z^3}{n^3} g_N \left(\frac{m_e}{m_p} \right) [F(F+1) - I(I+1) - \frac{3}{4}] \underbrace{\frac{1}{2} \alpha^2 m c^2}_{R_y} \quad (10)$$

fa' as interações hiperfines para $l \geq 1$

$$H_{MI}^l = \frac{g_N \mu_N \mu_B}{2\pi} \frac{\vec{\Lambda} \cdot \vec{I}}{r^3} \quad (11a)$$

$$\vec{\Lambda} = \vec{L} + 3 \hat{n} (\hat{n} \cdot \vec{S}) - \vec{S} \quad (11b)$$

e usando (lista)

$$j(j+1) \langle j m | \vec{V} | j m' \rangle = \langle j m | (\vec{V} \cdot \vec{J}) \vec{J} | j m' \rangle$$

(apenas contribuiç^{ões} // a $\vec{J}$ contribui)

$$\vec{\Lambda} \cdot \vec{I} = \frac{(\vec{J} \cdot \vec{\Lambda})}{j(j+1)} (\vec{J} \cdot \vec{I}) = \frac{[F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]}{2j(j+1)} [\vec{J} \cdot (\vec{L} - \vec{S})]$$

$$+ 3 (\vec{J} \cdot \hat{n}) (\hat{n} \cdot \vec{S})] = \frac{l(l+1)}{2j(j+1)} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)] \quad (11c)$$

onde usamos que $\vec{L} \cdot \hat{n} = 0$ ($\hat{n} = \hat{r}$), $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$(\vec{S} \cdot \hat{n})^2 = \frac{1}{4}$$

(5)

Assim p/ $\boxed{l \geq 1}$

$$\Delta E_{nlj} = \frac{g_N \mu_N \mu_B}{2\pi} \frac{[F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]}{2j(j+1)} l(l+1) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 (l+1)(l+1/2)l}$$

$$\Delta E_{nlj} = \frac{\alpha^2 Z^3}{n^3} g_N \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{[F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]}{j(j+1)(2l+1)} R_y \quad (12)$$

$$R_y \equiv \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \quad \text{onde } A_F = F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)$$

(ii) contribuição do quadrupolo elétrico (E2)

A energia de interação entre a distribuição de carga nuclear $\rho_N(\vec{R})$ e a distribuição de carga do elétron $\rho_e(\vec{r})$ e

$$H_E = \int d\vec{r} \int d\vec{R} \frac{\rho_N(\vec{R}) \rho_e(\vec{r})}{4\pi |\vec{R} - \vec{r}|} \quad (13)$$

a medida que $r \gg R$ a forma aproximada de expansão de multipolos é

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{R^l}{r^{l+1}} Y_{lm}(\hat{R}) Y_{lm}^*(\hat{r}) \quad (14)$$

• o termo $l=0$ é o campo central responsável pela estrutura télica, assim apenas os termos $l>0$ são relevantes para a estrutura hiperfina.

Vamos avaliar sua contribuição calculando o valor esperado para os estados de ordem zero que são produtos dos estados nuclear e eletrônico

$$Y_{lm}(\hat{r}) \xrightarrow{\vec{r} \rightarrow -\vec{r}} (+1)^l Y_{lm}(\hat{r})$$

de forma que p/ um estado nuclear de paridade bem definida apenas os l pares sobrevivem. Assim a contribuição eletrostática dominante para a EHF é

$$H_{E2} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \int d\vec{R} \rho_N(\vec{R}) \rho_e(\vec{r}) \frac{R^2}{r^3} P_2(\hat{R} \cdot \hat{r}) \quad (14)$$

$$P_2(\hat{R} \cdot \hat{r}) = \frac{1}{6} \sum_{k,l=1}^3 (3 \hat{R}_k \hat{R}_l - \delta_{kl}) \quad (3 \hat{r}_k \hat{r}_l - \delta_{kl}) \quad (15)$$

(Mostre!)

O tensor de quadrupolo nuclear é definido como

$$Q_{kl}^{(N)} = \int (3 \hat{R}_k \hat{R}_l - \delta_{kl}) R^2 \rho_N(\vec{R}) d\vec{R} \quad (16)$$

$$Q_{kk}^{(N)} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{tensor de ordem 2 de} \\ \text{traço nulo} \end{array} \right)$$

Como vemos antes, os elementos de matriz no espaço $(2I+1)$

(7)

dimensional o estado fundamental nuclear

$$Q_{ke}^{(N)} = \lambda_N \left[I_k I_e + I_e I_k - \frac{2}{3} \delta_{ke} I(I+1) \right] \quad (17)$$

Por convenção o que chamamos de momento de quadrupolo
é $Q_N = \langle Q_{33} \rangle$ no estado $I_3 = I_0$ e logo

$$\lambda_N = \frac{3 Q_N}{2I(2I-1)} \quad (18)$$

Note que:

$$P_\ell(\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}^*(\theta_2, \phi_2) \quad \vec{n} = (\theta, \phi)$$

- [TEOREMA DA ADIÇÃO]

(Polinômios de Legendre)

Para o elétron é conveniente usar uma definição para
~~momento~~ momento de quadrupolo:

$$Q_{ke}^{(e)} = -|e| \langle 3 \hat{r}_k \hat{r}_e - \delta_{ke} \rangle \quad ; \quad |e| > 0$$

$$Q_{ke}^{(e)} = -\frac{3 Q_e}{2j(2j+1)} \left[j_k j_e + j_e j_k - \frac{2}{3} \delta_{ke} j(j+1) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{onde } Q_e &\equiv \langle Q_{33}^{(e)} \rangle \quad p/ \quad j_3 = j \\ &= \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle_{jj} \end{aligned}$$

Aprox a mudança de nível devido à interação de
quadrupolo e'

$$\Delta_{E2} (I_j; F) = \langle H_{E2} \rangle_{FIjln}$$

$$= -\frac{1}{6} \frac{1}{4\pi} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \frac{3 Q_N}{2I(2I-1)} \frac{3 Q_e}{2j(2j-1)} \Lambda(I_j; F)$$

onde

$$\Lambda(I_j; F) = \langle [I_k I_e + I_e I_k - \frac{2}{3} \delta_{ek} I(I+1)] [$$

$$j_k j_e + j_e j_k - \frac{2}{3} \delta_{ek} j(j+1)] \rangle_{FIj}$$

mas

$$\begin{aligned} & \langle I_k I_e j_k j_e + I_k I_e j_e j_k - \frac{2}{3} I(I+1) j(j+1) + \\ & I_e I_k j_k j_e + I_e I_k j_e j_k - \frac{2}{3} I(I+1) j(j+1) + \\ & - \frac{2}{3} j(j+1) I(I+1) - \frac{2}{3} j(j+1) I(I+1) + \frac{4}{3} j(j+1) I(I+1) \rangle_{FIj} \end{aligned}$$

$$= \langle (\vec{I} \cdot \vec{j})^2 + (\vec{I} \cdot \vec{j})^2 - \frac{4}{3} I(I+1) j(j+1) + I_k I_e j_e j_k + I_e I_k j_k j_e \rangle_{FIj}$$

$$= \langle 2(\vec{I} \cdot \vec{j})^2 - \frac{4}{3} I(I+1) j(j+1) + I_k I_e (j_k j_e + [j_e, j_k]) \rangle_{FIj}$$

$$+ I_e I_k (j_e j_k + [j_k, j_e]) \rangle_{FIj} = \langle 4(\vec{I} \cdot \vec{j})^2 - \frac{4}{3} I(I+1) j(j+1) \rangle_{FIj}$$

$$+ i \varepsilon_{lkn} I_k I_e j_n + i \varepsilon_{kln} I_e I_k j_n \rangle_{FIj}$$

$$= \langle 4(\vec{I} \cdot \vec{j})^2 - \frac{4}{3} I(I+1) j(j+1) + i \varepsilon_{lkn} \underbrace{[I_k I_e - I_e I_k]}_{i \varepsilon_{kln} I_m} j_n \rangle_{FIj}$$

$$= \langle 4(\vec{I} \cdot \vec{j})^2 - \frac{4}{3} I(I+1) j(j+1) + 2 \delta_{nm} I_m j_n \rangle_{FIj}$$

(9)

$$A_F = 2 \vec{I} \cdot \vec{J} = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

$$\therefore \Lambda(I, J; F) = A_F^2 - \frac{4}{3} I(I+1) J(J+1) + A_F$$

Vemos que a interação de quadrupolo leva a uma dependência diferente com F da contribuição de dipolo que é proporcional a A_F

EXEMPLO: estrutura hiperfina de $s_{1/2}$ $J=1/2=S$ $I=1/2$ (proton)

Hidrogênio

$$F=0 \text{ ou } 1 \quad \boxed{Z=1} \quad \boxed{n=1}$$

$$\Delta E_{\text{h.f.}} = \frac{8}{3} \alpha^2 g_N \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \left(\frac{A_F}{2} \right) \begin{cases} -3/4 & F=0 \text{ singleta } m_F=0 \\ +1/4 & F=1 \text{ tripleto } m_F=\pm 1, 0 \end{cases} \times R_y$$

$$1 R_y \approx 13,6 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{h.f.}} \approx \frac{8}{3} \left(\frac{1}{137} \right)^2 5.59 \left(\frac{1}{1840} \right) 13,6 \text{ eV} \frac{A_F}{2}$$

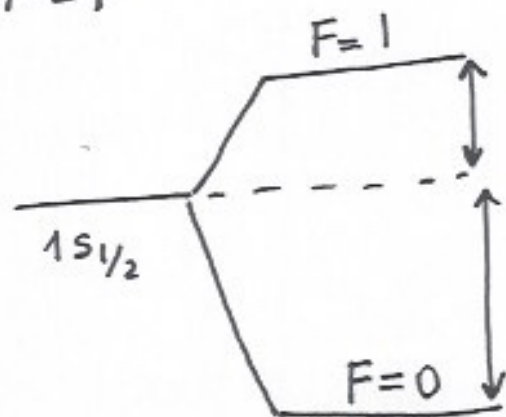
$$\sim 5.87 \times 10^{-6} \text{ eV} \times \begin{cases} -3/4 & F=0 \\ +1/4 & F=1 \end{cases}$$

$$E_{\text{Tripleto}} = E_0 + 1.47 \times 10^{-6} \text{ eV}$$

$$E_{\text{singleta}} = E_0 - 4.4 \times 10^{-6} \text{ eV}$$

$$5.87 \times 10^{-6} \text{ eV} = 1420 \text{ MHz} \text{ luz de}$$

$\rightarrow 21 \text{ cm}$ do átomo de Hidrogênio



(10)

$$\frac{5.87 \times 10^{-6} \text{ eV}}{h} = \frac{5.87 \times 10^{-6} \text{ eV}}{4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs}} = 1.42 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \\ (1420405751,768 \pm 0,001 \text{ Hz})$$

$$= 1420 \text{ MHz}$$

$$\frac{hc}{5.87 \times 10^{-6} \text{ eV}} = \frac{1.239 \times 10^{-4} \text{ eV cm}}{5.87 \times 10^{-6} \text{ eV}} = 21 \text{ cm}$$

$$\begin{cases} h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs} \\ hc = 1.239 \times 10^{-4} \text{ eV cm} \end{cases}$$

$$\boxed{n=2}$$

$$l=0$$

$$\Delta E_{n=2,0,1/2} = \Delta E_{1,0,1/2} / 2^3 = \frac{1}{8} \Delta E_{1,0,1/2}$$

$$\begin{array}{c} F=1 \\ \updownarrow 177.1 \text{ MHz} \\ F=0 \end{array} \quad \boxed{2S1/2}$$

$$l=1$$

$$\boxed{2P1/2, 2P3/2} \quad \Delta E_{2,1,j}$$

$$j = l + 1/2 = 3/2$$

$$F = 2 \text{ or } 1$$

$$A_{F/2} = 3/4 \text{ or } -5/4$$

$$j = l - 1/2 = 1/2$$

$$F = 0 \text{ or } 1$$

$$A_{F/2} = -3/4 \text{ or } 1/4$$

$$\Delta E_{2,1,j=1/2} = \frac{2}{8} \alpha^2 g_N \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2}{3 \cdot \frac{3}{4}} \quad A_{F/2} = \frac{59.19 \text{ MHz}}{3} \times \frac{A_{F/2}}{2}$$

$$2P3/2$$

$$\Delta E_{2,1,j=3/2} = \frac{2}{8} \alpha^2 g_N \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \frac{\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2}{3 \cdot \frac{15}{4}} \quad A_{F/2} = \frac{177 \text{ MHz}}{15} \times \frac{A_{F/2}}{2}$$

