

# Estrutura fina e hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Como primeira aplicação da teoria de perturbação, olharemos as correções relativísticas que podem ser feitas no átomo de hidrogênio. Em F689, vimos

a solução (exata) do problema:  $H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{R} \begin{cases} H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^{(0)}|\varphi_p^i\rangle \\ \{|\varphi_p^i\rangle\} \text{ e } \{E_p^{(0)}\} \end{cases}$

- O objetivo é achar a solução aproximada de  $(H_0 + W)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$  onde  $W = \lambda\hat{W}$  é definido como sendo a perturbação do sistema. De um modo geral,  $W$  não é o potencial completo e sim um pedaço dele.

Via uma estratégia de expansão: 
$$\begin{cases} E(\lambda) = \epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + \dots\lambda^q\epsilon_q + \dots \\ |\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots\lambda^q|q\rangle + \dots \end{cases}$$

obtivemos para energia (caso não-degenerado), até segunda ordem

$$E(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

# Estrutura fina e hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Encontramos a correção no estado até 2ª ordem. Abaixo a correção em primeira ordem (caso não-degenerado):

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i |\varphi_p^i\rangle \frac{1}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \langle \varphi_p^i | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2).$$

- Para o caso degenerado, aprendemos a obter os estados de ordem zero e a energia de primeira ordem, resolvendo a equação matricial:

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & \dots \\ W_{21} & W_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | \varphi_n^i \rangle \\ \langle 2^{(0)} | \varphi_n^i \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \epsilon_1 \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | \varphi_n^i \rangle \\ \langle 2^{(0)} | \varphi_n^i \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

escrita no subespaço degenerado,  $\mathcal{E}_n^{(0)} = \{|m^{(0)}\rangle, m = 1, g_n\}$ , feito de auto-kets de  $H_0$ , todos com o mesmo auto-valor  $E_n^{(0)} \Rightarrow H_0 |m^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |m^{(0)}\rangle$

*Ou seja, soluções da equação de autovalor de  $W$  em  $\mathcal{E}_n^{(0)} \rightarrow \begin{cases} E_n^{(0)} + \lambda \epsilon_1^i \\ |\varphi_n^i\rangle \end{cases}$*

- Hoje, discutiremos a origem de cada termo relativístico de  $H = H_0 + W$ :

$$H = m_e c^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R) - \frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) + \dots$$

# O Átomo de Hidrogênio: Revisão

- Começamos pela ordem de magnitude dos parâmetros atômicos. Isso será útil para as correções relativísticas que faremos em seguida.

Energia:  $E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} \underbrace{\frac{e^4}{\hbar^2 c^2}}_{\text{massa de repouso do elétron}} m_e c^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \approx \text{entre } 10^{-4} \text{ e } 10^{-5} m_e c^2$

Ordem de  $\frac{p^2}{2m_e}$  também.  $\alpha^2$  com  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \rightarrow$  constante de estrutura fina

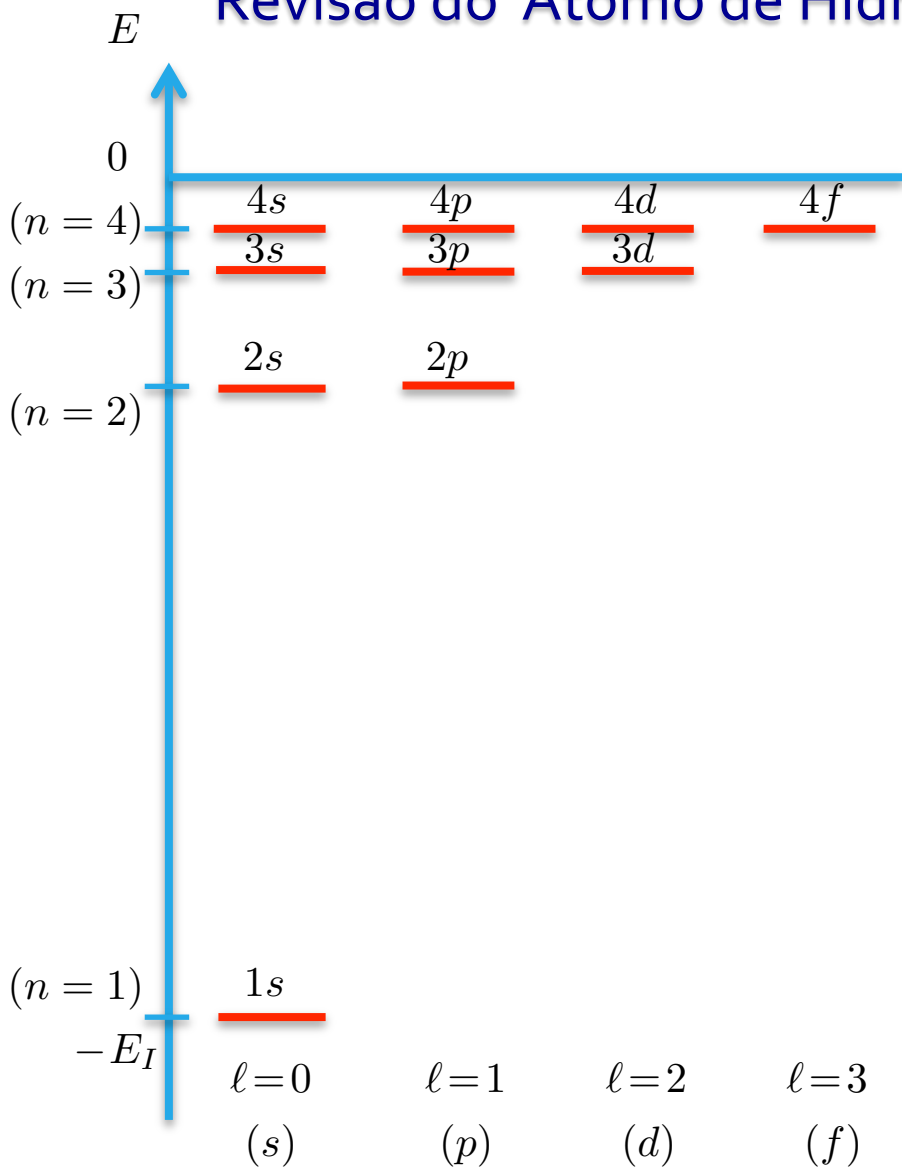
Distâncias:  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar c}{e^2} \underbrace{\frac{\hbar}{m_e c}}_{1/\alpha} = \frac{1}{\alpha} \lambda_c \approx 137 \lambda_c$

$\lambda_c \approx 3.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}$

Comprimento de onda Compton do elétron

- As correções relativísticas da ordem de  $\alpha^2 E_I$  dão origem à chamada estrutura fina do átomo. As correções da ordem  $(m_e/M_p)\alpha^2 E_I$  dão origem à chamada estrutura hiperfina (spin do próton).

# Revisão do Átomo de Hidrogênio. Níveis de energia



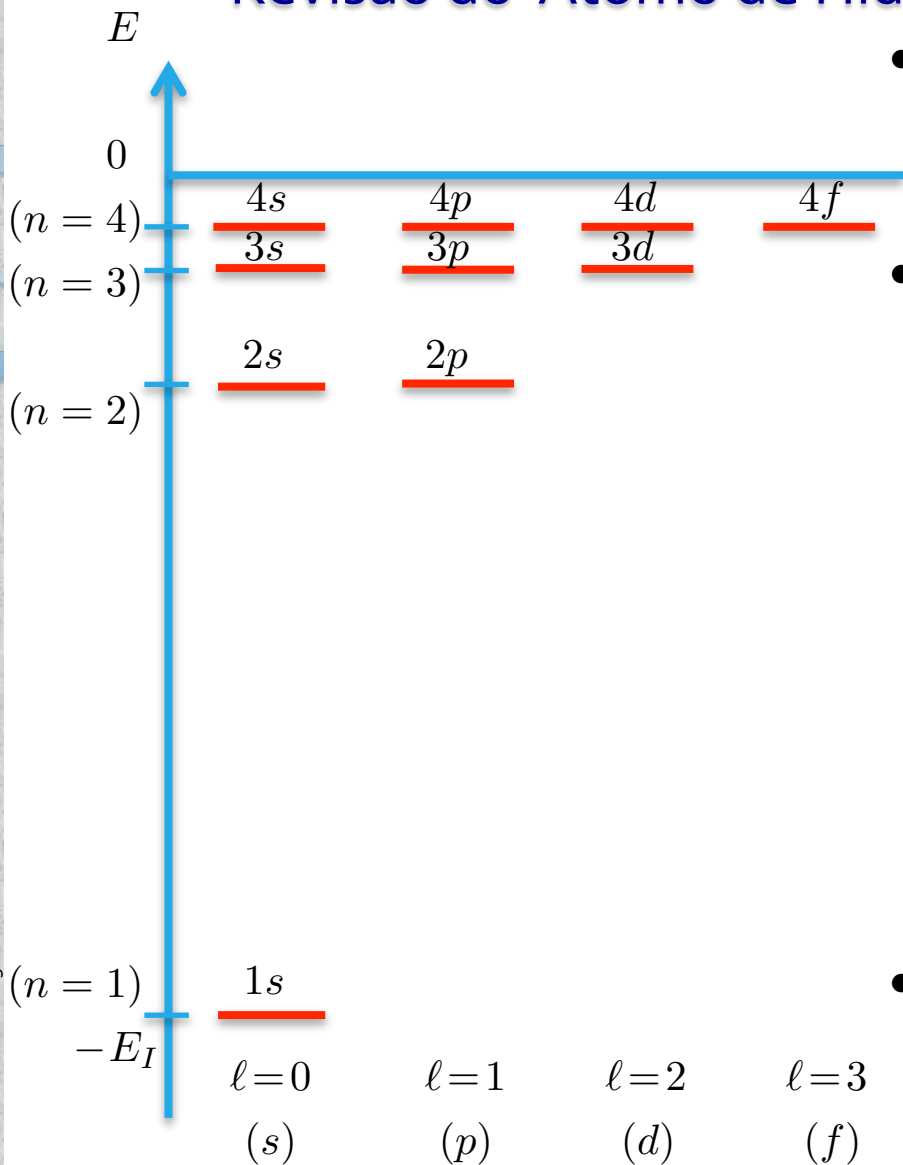
- A figura mostra

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k + \ell)^2} = -\frac{E_I}{n^2} = E_n$$

- Note degenerescências essenciais,  $H$  depende de  $\ell$  e não de  $m$ .
- Note degenerescências acidentais,  $k + \ell = k' + \ell' = n$
- Para um dado  $\ell$  existe um número infinito de energias (a figura mostra só até  $n = 4$ ).
- Adotaremos que os três números quânticos  $(n, \ell, m)$  especificam o autoket  $|n, \ell, m\rangle$  simultâneo do CCOC,  $H, L^2, L_z$ .

Fig. 4, cap. 7 do texto

# Revisão do Átomo de Hidrogênio. Níveis de energia



- $n \equiv$  número quântico principal e caracteriza a “camada” do elétron.

- Como  $k$  é inteiro a partir de 1, só alguns  $\ell$ 's são aceitos para um dado  $n$ , segundo a fórmula de energia

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k + \ell)^2} = -\frac{E_I}{n^2} = E_n.$$

Confira na figura ao lado e tabela abaixo.

$\ell$	0	1	2	...	$(n-1)$
$k$	$n$	$n-1$	$n-2$	...	1

- Cada camada  $n$  contém  $n$  subcamadas, correspondendo à  $\ell = 0, 1, \dots, (n - 1)$ .
- Cada subcamada contém  $(2\ell + 1)$  estados distintos.

Fig. 4, cap. 7 do texto

# Revisão do Átomo de Hidrogênio. Níveis de energia

- Assim a degenerescência total pode ser deduzida por

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

- Confira na figura do slide 5.
- Se considerarmos a existência do spin do elétron, precisamos multiplicar isso por 2. Se considerarmos a existência do spin do próton, precisamos multiplicar novamente por 2.
- A degenerescência da camada  $n$  do átomo de hidrogênio, considerando spin do elétron e do próton, mas com a Hamiltoniana contendo apenas o potencial Coulombiano é  $4n^2$ . Essa informação será útil para incluirmos os termos relativísticos na Hamiltoniana.

$$\bullet \text{ Notação espectroscópica } \begin{cases} \ell = 0 \leftrightarrow s \\ \ell = 1 \leftrightarrow p \\ \ell = 2 \leftrightarrow d \\ \ell = 3 \leftrightarrow f \\ \ell = 4 \leftrightarrow g \end{cases} \text{ camadas } \begin{cases} K \leftrightarrow 1s \\ L \leftrightarrow 2s2p \\ M \leftrightarrow 3s3p3d \end{cases}$$

- Com spin do elétron e do próton, o espaço que descreve os auto-estados, seria  $\{|n, \ell, m_\ell, s, m_s, I, m_I\rangle\}$ , auto-estados de  $H_0, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z, \mathbf{I}^2, I_z$ .



# Estrutura fina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Cada termo da nova Hamiltoniana tem origem e nome

$$H = \underbrace{m_e c^2}_{\text{massa de repouso}} + \underbrace{\frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R)}_{H_0} - \underbrace{\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}_{W_{SO}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R)}_{W_D} + \dots$$

termos de estrutura fina

- Massa de repouso é uma constante. Podemos ignorá-la, pois apenas representa uma mudança no ponto zero de energia.
- $W_{mv}$  é a variação da massa com a velocidade. Lembre da equação relativística da partícula livre  $E^2 = c^2 p^2 + m_e^2 c^4$

Escreva por:  $E = \sqrt{c^2 p^2 + m_e^2 c^4}$ , suponha limite não-relativístico (baixas velocidades comparadas com a da luz,  $\frac{p}{m_e c} \ll 1$ ), fatoro  $m_e c^2$  e realize a expansão de:

$$E = m_e c^2 \sqrt{\left(\frac{p}{m_e c}\right)^2 + 1}, \text{ lembrando que } \sqrt{1 + \lambda} = 1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{2!4} + \dots$$

$$E = m_e c^2 \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{m_e c}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{m_e c}\right)^4 \right] = m_e c^2 + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2}$$

# Estrutura fina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Ordem de magnitude de  $W_{mv}$

$$\frac{W_{mv}}{H_0} = \frac{\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2}}{\frac{\mathbf{P}^2}{2m_e}} = \frac{\mathbf{P}^2}{4m_e^2 c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \approx \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2. \text{ Se } H_0 \sim 10\text{eV} \Rightarrow W \sim 10^{-3}\text{eV}.$$

- Acoplamento Spin-Órbita. Origem:

- Se pensarmos que esse acoplamento tem origem na interação entre momentos magnéticos: um proveniente de uma carga (elétron) que gira ao redor do próton, como se fosse uma espira elétrica, e outro proveniente do spin (intrínseco) do elétron, é possível ter um análogo clássico (pelo menos no que diz respeito a interação entre esses momentos magnéticos).

- O elétron com velocidade  $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{P}}{m}$ , em um campo elétrico  $\mathbf{E}$ , criado pelo próton, gera (relatividade restrita) no referencial do elétron, um campo magnético, dado por:  $\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$ , aproximado em primeira ordem de  $v/c$ .

- O elétron possui um momento magnético intrínseco  $\mathbf{M}_s = \frac{q}{m_e} \mathbf{S}$ , que interage com  $\mathbf{B}'$  na forma  $W' = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{B}'$ .



# Estrutura fina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Para achar  $\mathbf{B}'$ , primeiro calculamos o campo elétrico  $\mathbf{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$ ,

onde  $V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{r}$ .

- $\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \frac{\mathbf{p}}{m_e} \times \mathbf{r} = -\frac{1}{qm_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L}$ ,

- Para finalmente obter  $W' = -\left(\frac{q}{m_e} \mathbf{S}\right) \cdot \left(-\frac{1}{qm_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L}\right) = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$

Esse resultado é o dobro do acoplamento Spin-Órbita correto, proveniente da equação de Dirac, mas serve para desenvolver intuição sobre o assunto. Também é possível mostrar que o fator 2 vem do movimento do elétron não ser retilíneo.

- $W_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  é acoplamento spin-orbita que estudaremos por teoria de perturbação.
- Ordem de magnitude de  $W_{SO}$

$$\frac{W_{SO}}{H_0} \approx \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 R^3}}{\frac{e^2}{R}} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 R^2} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 \left(\frac{\hbar^2}{m_e e^2}\right)^2} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2, \text{ onde}$$

usamos que o raio típico de orbita do elétron é  $R = a_0$ .

# Estrutura fina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Termo de Darwin,  $W_D$ . Origem:
  - Na aproximação não-relativística, nas proximidades do núcleo, o potencial sentido pelo elétron é não-local, embora na equação de Dirac, relativisticamente correta, ele seja local. Trataremos  $V(\mathbf{r})$  como um potencial do tipo:

$$\int d^3\rho f(\boldsymbol{\rho})V(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \text{ com } \int d^3\rho f(\boldsymbol{\rho}) = 1,$$

com,  $f(\boldsymbol{\rho}) = f(\rho)$  (esfericamente simétrica).

- O elétron é afetado por todos os valores tomados pelo campo ao redor de  $\mathbf{r}$ , uma esfera ao redor de  $\mathbf{r}$ , da ordem do comprimento de onda Compton  $\hbar/m_e c$ . Isso só é relevante ao redor do núcleo. Para  $r$  longe do núcleo

$$\int d^3\rho f(\boldsymbol{\rho})V(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \approx V(\mathbf{r}) \int d^3\rho f(\boldsymbol{\rho}) = V(\mathbf{r})$$

- Fazendo a expansão de  $V(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho})$ , em torno de  $\rho = 0$ , até segunda ordem, obtemos algo da ordem  $(\frac{\hbar}{m_e c})^2 \Delta V(\mathbf{r})$ . O termo de Darwin é (ver slide 7):

$$W_D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(\mathbf{R}) \begin{cases} V(R) = -\frac{e^2}{R} \\ \Delta(\frac{1}{R}) = -4\pi\delta(R) \end{cases} \Rightarrow W_D = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \delta(R)$$

# Estrutura fina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Ordem de magnitude de  $W_D$ .

- Se tomássemos o valor médio de  $W_D = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \delta(R)$  para um dado estado atômico,

$$\text{obteríamos: } \langle \psi | W_D | \psi \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 \Rightarrow \begin{cases} \text{na origem, só funções} \\ \text{do tipo s contribuem.} \end{cases} R_{kl}(r) \sim Cr^\ell$$

- Para estimar a dimensão de  $W_D$ , faremos uma pequena “cozinha”:

$$\underbrace{|\psi(0)|^2}_{\text{valor procurado}} \underbrace{a_0^3}_{\text{volume}} \underbrace{\approx}_{\text{ordem de grandeza}} \int_{\text{volume } a_0^3} |\psi(r)|^2 d^3r \approx 1 \therefore |\psi(0)|^2 \sim \frac{1}{a_0^3}. \text{ Como } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2},$$

$$|\psi(0)|^2 = \frac{m_e^3 e^6}{\hbar^6} \text{ e } \therefore W_D \approx \pi m_e c^2 \frac{e^8}{\hbar^4 c^4} \approx m_e c^2 \alpha^4$$

- Lembrando que  $H_0 = \frac{e^2}{a_0} = m_e \frac{e^4}{\hbar^2} = m_e c^2 \frac{e^4}{c^2 \hbar^2} = m_e c^2 \alpha^2$ , podemos, finalmente,

$$\text{escrever } \frac{W_D}{H_0} \approx \frac{m_e c^2 \alpha^4}{m_e c^2 \alpha^2} = \alpha^2, \text{ mesma ordem de grandeza que } W_{mv} \text{ e } W_{SO}.$$

- $W_{mv}$ ,  $W_{SO}$  e  $W_D$  geram a chamada estrutura fina do átomo de H.

# Estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Origem: próton tem spin. Chamaremos de  $W_{\text{hf}}$ .

$$W_{\text{hf}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_{\text{I}} + \frac{1}{R^3} [3(\mathbf{M}_{\text{S}} \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{M}_{\text{I}} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_{\text{S}} \cdot \mathbf{M}_{\text{I}}] + \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_{\text{S}} \cdot \mathbf{M}_{\text{I}} \delta(R) \right\}$$

- Por ter spin,  $I$ , tem momento magnético,  $M_I = g_p \mu_n \frac{I}{\hbar}$ , onde cada termo

significa:  $\left\{ \begin{array}{l} \mu_0 \rightarrow \text{permeabilidade magnética} \\ \mathbf{L} \rightarrow \text{Momento angular orbital;} \\ \mathbf{M}_{\text{I}} \rightarrow \text{Momento Magnético do próton;} \\ \mathbf{M}_{\text{S}} \rightarrow \text{Momento Magnético do elétron;} \\ \mathbf{n} \rightarrow \text{vetor unidade da linha reta que junta o próton ao elétron;} \\ g_p \sim 5,585; \\ \mu_n = \frac{q\hbar}{2M_p} \text{ (Magneto nuclear de Bohr), } M_p \text{ é a massa do próton;} \\ I \rightarrow \text{Spin do próton.} \end{array} \right.$

- Interpretação da fórmula acima.
- Primeiro termo: interação do momento magnético do próton com o campo magnético,  $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L}$ , criado pelo movimento do elétron, segundo a lei

de Bio-Savart  $\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} q \frac{\mathbf{u} \times \mathbf{r}}{r^3}$ .

# Estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio:

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Segundo termo: interação dipolo-dipolo entre os momentos magnéticos (spins intrínsecos) do elétron e do próton,

$$-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{R^3} \left[ 3(\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \right]$$

ver complemento B<sub>XI</sub>

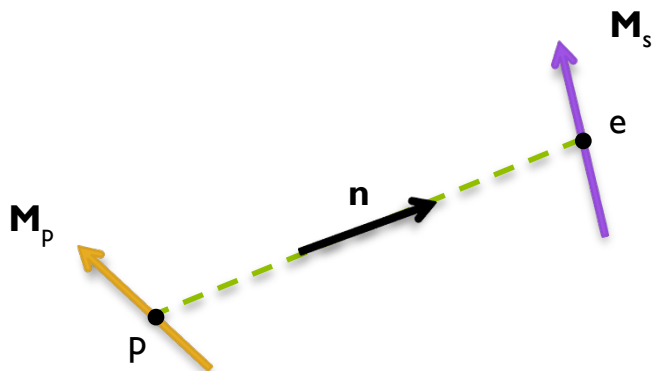


Figure 1 do capítulo XII

- Finalmente, o último termo,  $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \delta(\mathbf{R})$ , também conhecido por “termo de contacto” de Fermi, tem origem na singularidade em  $R = 0$ , do campo criado pelo momento magnético do próton. Na realidade, o próton não é uma carga pontual. Esse termo leva isso em consideração (ver A<sub>XII</sub>).

- Ordem de Magnitude de  $W_{hf}$ .

usei que  $q^2 = 4\pi\epsilon_0 e^2$  e  $\epsilon_0\mu_0 = 1/c^2$ .

$$1o. \text{ e } 2o. \text{ termos: } \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q^2 \hbar^2}{m_e M_p R^3} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e c^2 M_p R^3} \propto \frac{m_e}{M_p} W_{SO};$$

$$\text{Mostre que } 3o. \text{ termo (que contém } \delta(R)) \text{ é } \approx \frac{m_e}{M_p} W_D$$

$W_{hf}$  é 2000 vezes menor que  $W_f$