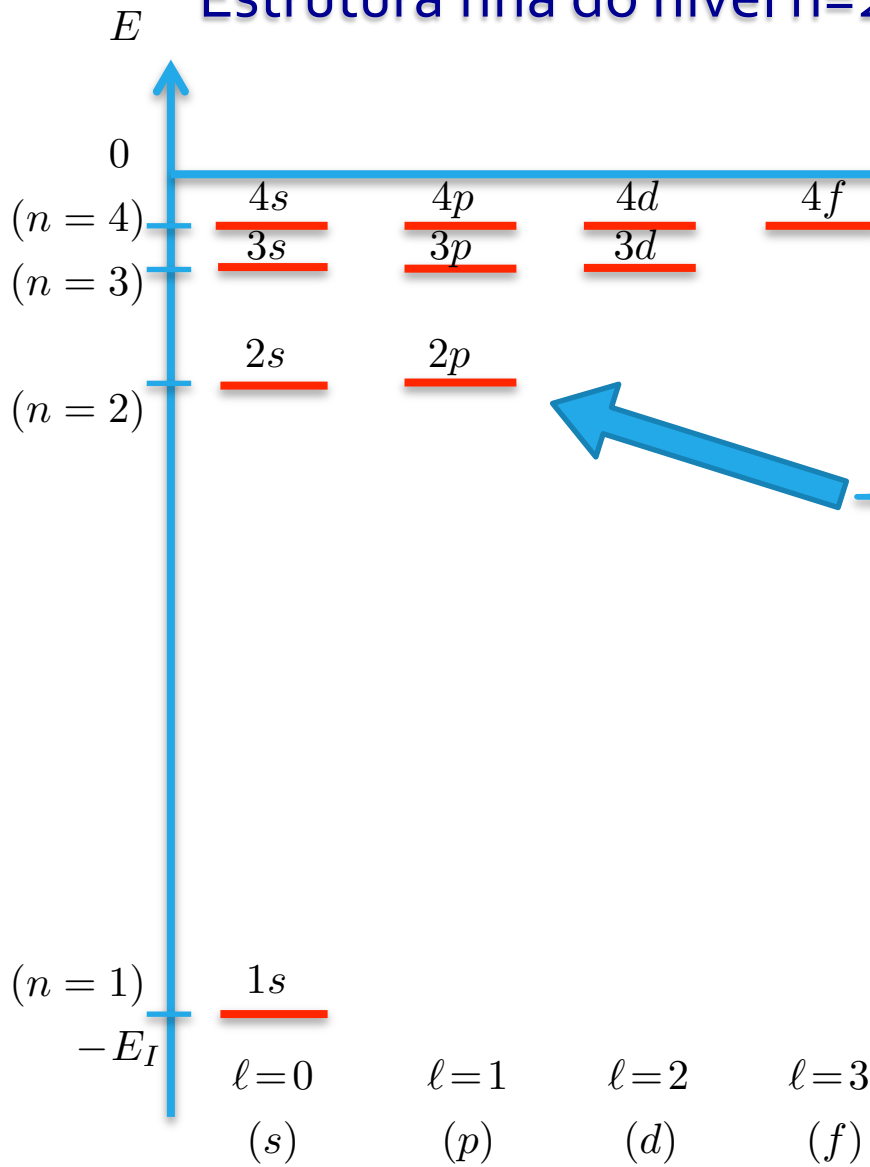


Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.



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

- A degenerescência orbital total é $g_n = n^2 \rightarrow g_2 = 4;$

- Os spins do elétron e próton ampliam a degenerescência para $g_2^{S,I} = g_2 * 2 * 2 = 16;$

- Cinco números quânticos (n, ℓ, m_L, m_S, m_I) especificam o autoket $|n, \ell, m_L, S, m_S, I, m_I\rangle$ simultâneo do CCOC: $H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z, \mathbf{I}^2, I_z.$

- Nosso problema se reduz a diagonalizar uma matriz $16 \times 16.$

Fig. 4, cap. 7 do texto

Dimensão do problema

- O nível 2 do átomo de Hidrogênio

$$n = 2, E_2 = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{a_0} \begin{cases} 2s \rightarrow \ell = 0, m_L = 0, m_S = \pm \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2} \\ 2p \rightarrow \ell = 1, m_L = -1, 0, 1, m_S = \pm \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2} \end{cases}$$

- Na estrutura fina introduziríamos apenas o spin do elétron e a matriz seria 8×8 :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 & \overbrace{\hspace{10em}} & & \\
 & m_S = +\frac{1}{2} & & m_S = -\frac{1}{2} \\
 & \underbrace{\hspace{10em}} & & \underbrace{\hspace{10em}} \\
 & 2s & 2p_{-1} & 2p_0 & 2p_{+1} & 2s & 2p_{-1} & 2p_0 & 2p_{+1} \\
 \begin{array}{l}
 2s, m_S = +1/2 \\
 2p_{-1}, m_S = +1/2 \\
 2p_0, m_S = +1/2 \\
 2p_{+1}, m_S = +1/2 \\
 2s, m_S = -1/2 \\
 2p_{-1}, m_S = -1/2 \\
 2p_0, m_S = -1/2 \\
 2p_{+1}, m_S = -1/2
 \end{array} & \left(\begin{array}{cccccccc}
 W_{11} & W_{12} & W_{13} & W_{14} & W_{15} & W_{16} & W_{17} & W_{18} \\
 W_{21} & W_{22} & W_{23} & W_{24} & W_{25} & W_{26} & W_{27} & W_{28} \\
 W_{31} & W_{32} & W_{33} & W_{34} & W_{35} & W_{36} & W_{37} & W_{38} \\
 W_{41} & W_{42} & W_{43} & W_{44} & W_{45} & W_{46} & W_{47} & W_{48} \\
 W_{51} & W_{52} & W_{53} & W_{54} & W_{55} & W_{56} & W_{57} & W_{58} \\
 W_{61} & W_{62} & W_{63} & W_{64} & W_{65} & W_{66} & W_{67} & W_{68} \\
 W_{71} & W_{72} & W_{73} & W_{74} & W_{75} & W_{76} & W_{77} & W_{78} \\
 W_{81} & W_{82} & W_{83} & W_{84} & W_{85} & W_{86} & W_{87} & W_{88}
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}$$

- Mesmo para esse caso, a matriz é grande. Entretanto, muitos dos elementos de matriz serão zero por simetria e a matriz será bloco diagonal.

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

- A Hamiltoniana do átomo de hidrogênio foi escrita por $H = H_0 + W$, com $W = W_f + W_{hf}$ e W_f cerca de 2000 mais forte que W_{hf} . Assim, faz sentido, ignorar nesse momento a estrutura hiper-fina e estudar a influência apenas da estrutura fina. É bastante comum incluir os efeitos da estrutura hiper-fina sobre os da estrutura fina (perturbação da perturbação).
- Na aula que vem, estudaremos a quebra de degenerescência no nível 1 do átomo de hidrogênio devido à estrutura hiper-fina, W_{hf} .
- Na aula passada, escrevemos os termos de estrutura fina por:

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

termos de estrutura fina

- Veremos que a degenerescência ($g_2 = 8$) do nível $n=2$ de H_0 (matriz diagonal 8×8) será parcialmente removida por W_f (representada pela matriz do slide 2).
- Lembre que a diagonalização de W_f fornece correção em primeira ordem em energia e de ordem zero nos kets.

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

F789

Aula 17

- W_f não acopla $2s$ com $2p$. Para mostrar isso basta notar que os operadores envolvidos respeitam: $[\mathbf{L}^2, W_f] = 0$.

Isso é decorrente de
$$\begin{cases} [\mathbf{L}^2, \mathbf{P}^2] = 0 \\ [\mathbf{L}^2, f(R)] = 0 \\ [\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0 \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} \langle 2s | [\mathbf{L}^2, O] | 2p \rangle = 0 \\ \text{com} \\ O = \mathbf{P}^2, f(R), \text{ ou } \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \end{cases}$$

Como os autovalores de \mathbf{L}^2 aplicado em $|2s\rangle$ e $|2p\rangle$ são distintos concluí-se que $\langle 2s | O | 2p \rangle = 0$ e $\therefore \langle 2s | W_f | 2p \rangle = 0$.

- Desta forma, a matriz, 8×8 do slide 2 fica:

$$\begin{array}{c}
 m_S = +\frac{1}{2} \qquad \qquad \qquad m_S = -\frac{1}{2} \\
 \begin{array}{cccc}
 \overbrace{2s \quad 2p_{-1} \quad 2p_0 \quad 2p_{+1}} & & \overbrace{2s \quad 2p_{-1} \quad 2p_0 \quad 2p_{+1}} & \\
 \begin{array}{l}
 2s, m_S = +1/2 \\
 2p_{-1}, m_S = +1/2 \\
 2p_0, m_S = +1/2 \\
 2p_{+1}, m_S = +1/2 \\
 2s, m_S = -1/2 \\
 2p_{-1}, m_S = -1/2 \\
 2p_0, m_S = -1/2 \\
 2p_{+1}, m_S = -1/2
 \end{array} &
 \begin{pmatrix}
 W_{11} & 0 & 0 & 0 & W_{15} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & W_{22} & W_{23} & W_{24} & 0 & W_{26} & W_{27} & W_{28} \\
 0 & W_{32} & W_{33} & W_{34} & 0 & W_{36} & W_{37} & W_{38} \\
 0 & W_{42} & W_{43} & W_{44} & 0 & W_{46} & W_{47} & W_{48} \\
 W_{51} & 0 & 0 & 0 & W_{55} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & W_{62} & W_{63} & W_{64} & 0 & W_{66} & W_{67} & W_{68} \\
 0 & W_{72} & W_{73} & W_{74} & 0 & W_{76} & W_{77} & W_{78} \\
 0 & W_{82} & W_{83} & W_{84} & 0 & W_{86} & W_{87} & W_{88}
 \end{pmatrix}
 \end{array}
 \end{array}$$

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

F789

Aula 17

- Note que o não acoplamento entre $2s$ e $2p$ pode ser deduzido partir

$$\text{de } \begin{cases} 2s \text{ é par} \\ 2p \text{ é ímpar} \end{cases} \text{ e } W_f \text{ é par, pois na inversão } \begin{cases} \mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R} \\ \mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P} \\ \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{L} \\ \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S} \end{cases}$$

- No nosso livro texto a matriz W_f é organizada na forma (bloco-diagonal)

$$\begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 2s \downarrow \\ 2p_{-1} \uparrow \\ 2p_0 \uparrow \\ 2p_{+1} \uparrow \\ 2p_{-1} \downarrow \\ 2p_0 \downarrow \\ 2p_{+1} \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ W_{21} & W_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W_{33} & W_{34} & W_{35} & W_{36} & W_{37} & W_{38} \\ 0 & 0 & W_{43} & W_{44} & W_{45} & W_{46} & W_{47} & W_{48} \\ 0 & 0 & W_{53} & W_{54} & W_{55} & W_{56} & W_{57} & W_{58} \\ 0 & 0 & W_{63} & W_{64} & W_{65} & W_{66} & W_{67} & W_{68} \\ 0 & 0 & W_{73} & W_{74} & W_{75} & W_{76} & W_{77} & W_{78} \\ 0 & 0 & W_{83} & W_{84} & W_{85} & W_{86} & W_{87} & W_{88} \end{pmatrix}$$

- Assim, podemos separar o problema, calculando os elementos de matrizes envolvendo só o nível $2s$, matriz 2×2 e só o nível $2p$, matriz 6×6 , já que W_f é bloco-diagonal nessa base.

Estrutura fina do nível $n=2s$ do Átomo de Hidrogênio.

- A representação matricial de W_f na subcamada $2s$, exige cálculo de integrais e o reconhecimento dos termos não-acopláveis por spin. Em especial, nota-se que W_{mv} e W_D não dependem do operador de spin. Portanto, é claro que $\langle 2s \uparrow | W_{mv} | 2s \downarrow \rangle = \langle 2s \downarrow | W_{mv} | 2s \uparrow \rangle = \langle 2s \uparrow | W_D | 2s \downarrow \rangle = \langle 2s \downarrow | W_D | 2s \uparrow \rangle = 0$

- O problema se reduz ao cálculo de
$$\begin{cases} \langle 2s \uparrow | W_{mv} | 2s \uparrow \rangle = \langle 2s \downarrow | W_{mv} | 2s \downarrow \rangle \\ \langle 2s \uparrow | W_D | 2s \uparrow \rangle = \langle 2s \downarrow | W_D | 2s \downarrow \rangle \end{cases}$$

- Reescritas por
$$\begin{cases} \langle W_{mv} \rangle_{2s} = \langle n=2; \ell=0; m_L=0 | -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} | n=2; \ell=0; m_L=0 \rangle \\ \langle W_D \rangle_{2s} = \langle n=2; \ell=0; m_L=0 | \frac{\hbar^2 q}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) | n=2; \ell=0; m_L=0 \rangle \end{cases}$$

e, por sua vez, escrita na forma de integrais exclusivamente radiais, pois

$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. O complemento B_{XII} indica como fazer essas integrais.

Aqui apresentamos apenas os resultados:
$$\begin{cases} \langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} m_e c^2 \alpha^4 \\ \langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} m_e c^2 \alpha^4 \end{cases}$$

Não deixe de deduzir em casa. Note que $\langle 2s \nabla \uparrow \downarrow | W_{SO} | 2s \nabla \uparrow \downarrow \rangle = 0$, pois $\ell = 0$.

- O efeito (sobre os níveis $2s$) da estrutura fina é deslocar de $\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4$.

Estrutura fina do nível $n=2p$ do Átomo de Hidrogênio.

F789

Aula 17

- A representação matricial de W_f na subcamada $2p$, exige cálculo de integrais e o reconhecimento dos termos não-acopláveis por spin. Em especial, nota-se que W_{mv} e W_D não dependem do operador de spin. Portanto, é claro que $\langle 2p \uparrow | W_{mv} | 2p \downarrow \rangle = \langle 2p \downarrow | W_{mv} | 2p \uparrow \rangle = \langle 2p \uparrow | W_D | 2p \downarrow \rangle = \langle 2p \downarrow | W_D | 2p \uparrow \rangle = 0$

- O problema se reduz ao cálculo de
$$\begin{cases} \langle 2p \uparrow | W_{mv} | 2p \uparrow \rangle = \langle 2p \downarrow | W_{mv} | 2p \downarrow \rangle \\ \langle 2p \uparrow | W_D | 2p \uparrow \rangle = \langle 2p \downarrow | W_D | 2p \downarrow \rangle \end{cases}$$

- Reescritas por
$$\begin{cases} \langle W_{mv} \rangle_{2p} = \langle n=2; \ell=1; m_L | -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} | n=2; \ell=1; m'_L \rangle \\ \text{nos dois casos, } m_L = 0, \pm 1 \text{ e } m'_L = 0, \pm 1 \\ \langle W_D \rangle_{2p} = \langle n=2; \ell=1; m_L | \frac{\hbar^2 q}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) | n=2; \ell=1; m'_L \rangle \end{cases}$$

- Como $[L_z, W_{mv}] = [L_z, W_D] = 0$
$$\begin{cases} \langle W_{mv} \rangle_{2p} \propto \delta_{m_L, m'_L} \\ \langle W_D \rangle_{2p} \propto \delta_{m_L, m'_L} \end{cases}$$

O complemento B_{XII} indica, novamente, como fazer essas integrais (basta $m_L = 0$).

Aqui apresentamos os resultados:
$$\begin{cases} \langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4 \\ \langle W_D \rangle_{2p} = 0 \text{ (devido ao } \delta(R)). \end{cases}$$

lembre que $\lim_{r \rightarrow 0} R_{n, \ell=1}(r) \propto r^\ell = 0$.

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

F789

Aula 17

- E o termo W_{SO} ? Precisamos calcular os vários elementos de matriz do tipo:

$$\langle W_{SO} \rangle_{2p}(m_L, m'_L, m_S, m'_S) = \langle n=2; \ell=1; m_L; m_S | \xi(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n=2; \ell=1; m'_L; m'_S \rangle$$

$$\text{onde } \begin{cases} m_L \text{ e } m'_L = \pm 1, 0 \rightarrow \text{associados ao momento angular orbital } L_z; \\ m_S \text{ e } m'_S = \pm 1/2 \rightarrow \text{associados ao momento angular spin } S_z; \\ \xi(R) = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \rightarrow \text{Operador radial (n\~{a}o depende de } \theta \text{ e } \varphi). \end{cases}$$

- Na representação das coordenadas podemos separar a parte radial do elemento de matriz acima das partes de spin e de momento angular orbital. Ficaria assim:

$$\xi_{2p} \langle n=2; \ell=1; m_L; m_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n=2; \ell=1; m'_L; m'_S \rangle \text{ onde } \xi_{2p} \text{ é um número obtido}$$

$$\text{pela integral (ver B}_{XII}): \xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2 r^2 dr = \frac{1}{48\hbar^2} m_e c^2 \alpha^4.$$

- Tendo resolvido a parte radial, nosso problema passa ser diagonalizar $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ na base $\{|\ell; S; m_L; m_S\rangle\}$, autokets de $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z$ e S_z , para o caso $\ell=1$ e $S=1/2$.
- No capítulo 9, aprendemos uma outra base que descreve esse sub-espço de dimensão $(2 * 1 + 1) * (2 * 1/2 + 1) = 6$. É a de autokets de $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2$, e J_z , dada por $\{|\ell; S; J; m_J\rangle\}$, com $|\ell - S| \leq J \leq \ell + S$. No caso, $J = 1/2$ ou $3/2$. Note que a dimensão deste sub-espço é igual à: $2 * 1/2 + 1 + 2 * 3/2 + 1 = 6$.
- Aprendemos a ir de uma base para outra (coeficientes de Clebsch-Gordan, ver complemento A_X). **Por que isso é interessante?**

Estrutura fina do nível $n=2p$ do Átomo de Hidrogênio.

- A segunda base é melhor. Porque? Por já ser diagonal uma vez que

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \text{ e } \therefore \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2} \text{ operadores que definem a base junto com } J_z.$$

- Ou seja, o operador spin-orbita $W_{\text{SO}} = \xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \xi_{2p} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$ é diagonal na base $\{|\ell; S; J; m_J\rangle, J = 1/2 \text{ ou } 3/2\}$, isto é

$$\xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} |\ell; S; J; m_J\rangle = \frac{1}{2} \xi_{2p} [J(J+1) - 1(1+1) - 1/2(1/2+1)] \hbar^2 |\ell; S; J; m_J\rangle$$

$$\therefore \begin{cases} |\ell=1; S=1/2; J=1/2; m_J\rangle \text{ auto-estados de } \xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \text{ com auto-valor } -\xi_{2p} \hbar^2 \\ |\ell=1; S=1/2; J=3/2; m_J\rangle \text{ auto-estados de } \xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \text{ com auto-valor } +\frac{1}{2} \xi_{2p} \hbar^2 \end{cases}$$

- A degenerescência entre J 's é quebrada, embora a degenerescência entre m_J 's de mesmo J continue mantida (os auto-valores não dependem de m_J).
- Assim, a degenerescência $g_{2p} = 6$ do nível $2p$ é quebrada de forma que dois níveis com $J = 1/2$ descem em $-\xi_{2p} \hbar^2$ e quatro níveis com $J = 3/2$, sobem em $+\frac{1}{2} \xi_{2p} \hbar^2$.

$$\text{A degenerescência de cada } J \text{ é } 2J + 1, \therefore \begin{cases} J=1/2 \rightarrow 2 \times 1/2 + 1 = 2 \\ J=3/2 \rightarrow 2 \times 3/2 + 1 = 4 \end{cases}$$

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

- As degenerescências dos níveis $J = 1/2$ e $J = 3/2$ são essenciais, pois W_f é invariante mediante rotação (ver aula 7, onde discutimos que o operador que roda kets ao redor de \mathbf{n} em φ é do tipo: $e^{\frac{i\mathbf{J}\cdot\mathbf{n}\varphi}{\hbar}}$).
- Comentários finais sobre a estrutura fina do nível $n=2$:
 - No nível $2s$ ($\ell = 0, S = 1/2$), J assume um único valor $J = 1/2$.
 - Se W_{mv} e W_D eram matrizes unidades no espaço $\{|\ell; S; m_L; m_S\rangle\}$, por não causarem acoplamento no espaço de momento angular. Consequentemente, qualquer transformação unitária da matriz unidade é uma matriz unidade, ou seja na representação $\{|\ell; S; J; m_J\rangle\}$ também não há acoplamento.

- Notação espectroscópica: $n\ell_J$

{	$n \rightarrow$ número quântico principal;
	$\ell \rightarrow$ momento angular orbital;
	$J \rightarrow$ momento angular total;
	$s = 1/2 \rightarrow$ momento angular spin (não consta, pois é igual para todos).

- É usual

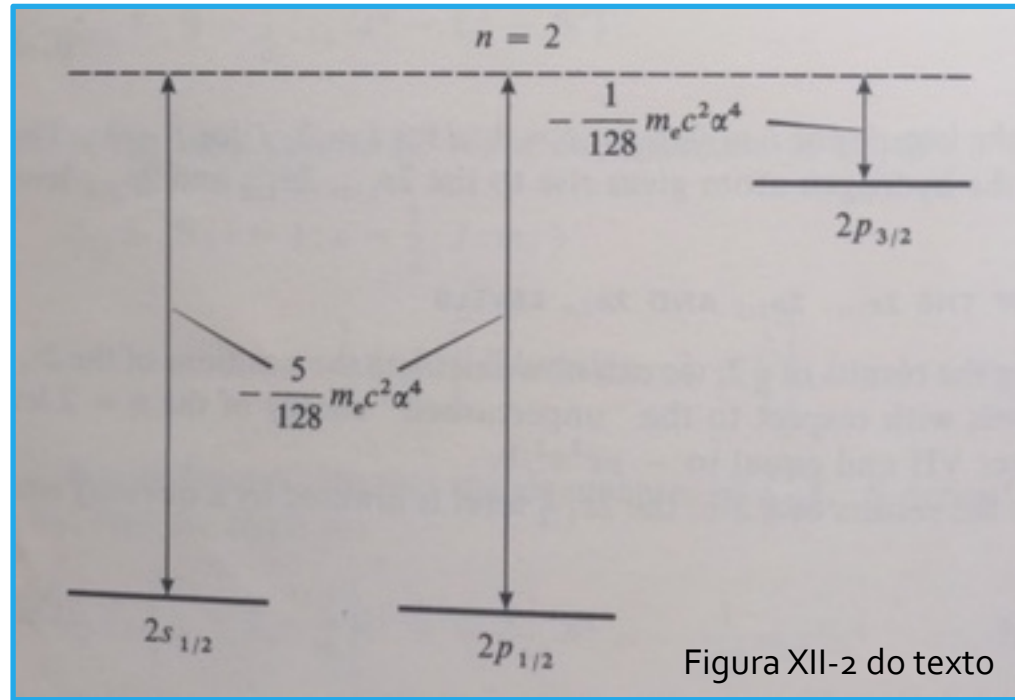
{	$\ell = 0 \rightarrow s$
	$\ell = 1 \rightarrow p$
	$\ell = 2 \rightarrow d$
	$\ell = 3 \rightarrow f, \text{etc.}$

No caso

{	$2s_{1/2} \rightarrow -5/128m_e c^2 \alpha^4$
	$2p_{1/2} \rightarrow -5/128m_e c^2 \alpha^4 \rightarrow (-7/384 - 1/48)$
	$2p_{3/2} \rightarrow -1/128m_e c^2 \alpha^4 \rightarrow (-7/384 + 1/96)$

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

- No final das contas $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ continuam degenerados.
- Só W_{SO} é responsável pela separação $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$.
- Resultados verificáveis experimentalmente. Ex.: fótons de Lyman ($\lambda = 1216\text{\AA}$). Estes fótons são da transição $2p \rightarrow 1s$. Olhar atento mostra $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$.



- Vimos que os dois níveis com mesmo J têm a mesma energia ($2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$). Isso vem da solução da equação de Dirac:

$$E_{n,J} = m_e c^2 \left[1 + \alpha^2 \left(n - J - \frac{1}{2} + \sqrt{(J + 1/2)^2 - \alpha^2} \right)^{-2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Note que a energia só depende de n e J .

Estrutura fina do nível $n=2$ do Átomo de Hidrogênio.

F789

Aula 17

- A expansão da solução da equação de Dirac em α

$$E_{n,J} = m_e c^2 \left[1 + \alpha^2 \left(n - J - \frac{1}{2} + \sqrt{(J + 1/2)^2 - \alpha^2} \right)^{-2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\approx m_e c^2 - \underbrace{\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2}}_{\text{vem de } H_0} - \underbrace{\frac{m_e c^2}{2n^4} \left(\frac{n}{J + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \alpha^4}_{\text{vem de } W_f}$$

$$\left. \begin{array}{l} n=2, J=1/2 \rightarrow -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4 \\ n=2, J=3/2 \rightarrow -\frac{1}{128} m_e c^2 \alpha^4 \end{array} \right\}$$

- Note que o cálculo do nível $2s_{1/2}$ é idêntico ao $2p_{1/2}$, pois a energia não depende de ℓ .
- *Lamb Shift*: a degenerescência entre $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ é quebrada devido às flutuações do campo eletromagnético no vácuo (natureza quântica do campo eletromagnético). Isso dá início a chamada eletrodinâmica quântica (ver detalhes no complemento K_V).

♣ Aula que vem, W_{hf} :

