Efeito Zeeman do estado fundamental do átomo de Hidrogênio Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

• A Hamiltoniana (perturbação) W_z .

Coloque um campo magnético $\mathbf{B_0}$ paralelo ao eixo Oz. Esse campo interage com

momentos magnéticos
$$\begin{cases} \mathbf{M_L} = \frac{q}{2m_e} \mathbf{L} \to \text{ Momento magnético orbital;} \\ \mathbf{M_I} = \frac{g_p \mu_n}{\hbar} \mathbf{I} = -\frac{g_p q}{2M_p} \mathbf{I} \to \text{ Momento Magnético do próton;} \\ \mathbf{M_S} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} = \frac{q}{m_e} \mathbf{S} \to \text{ Momento Magnético do elétron.} \end{cases}$$
• A perturbação sobre o átomo de hidrogênio (W_z) é dada por:

 $W_z = -\mathbf{B_0} \cdot (\mathbf{M_L} + \mathbf{M_S} + \mathbf{M_I}) = \omega_0(L_z + 2S_z) + \omega_n I_z,$ onde ω_0 (frequência angular de Larmor) e ω_n são definidos por (lembre que $\mathbf{B_0} \| \mathbf{z}$):

 $\omega_0 = -\frac{q}{2m_s}B_0$ e $\omega_n = \frac{q}{2M_p}g_pB_0$, com $|\frac{\omega_0}{\omega_p}| = g_p\frac{M_p}{m_s} >> 1$.

$$\omega_n$$
 ω_n ω_n ω_n ω_n ω_n

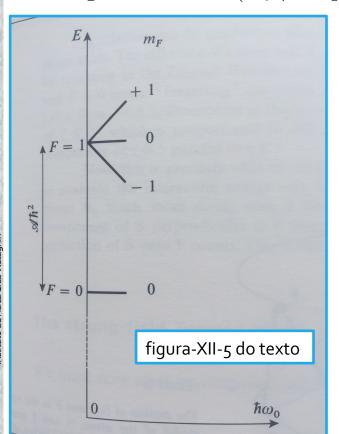
- A frequência de Larmor é muito maior que a nuclear.
- De fato, falta coisa em W_z (um termo quadrático em B_0 -o termo diamagnético), mas esses termos não atuam sobre as variáveis de spin eletrônico e nuclear. Ele simplesmente desloca o nível 1s como um todo. Veja complemento D_{VII} .
 - A perturbação "vista" pelo nível 1s: Escolhemos esse nível por simplicidade (só tem efeitos de estrutura hiper-fina). O nível 2 tem estrutura fina e hiper-fina e seria mais complicado. O que aprenderemos sobre o 1s poderá ser usado para o nível 2.



Efeito Zeeman do estado fundamental do átomo de Hidrogênio

Uma aplicação da Teoria de Perturbação Estacionária.

- Mesmo com o mais forte dos campos magnéticos que podem ser produzidos em laboratório, o efeito de deslocamento de linhas causado por W_z é muito menor que a distância entre 1s e os outros níveis.
 - ∴ O efeito de W_z pode ser tratado como uma perturbação de um efeito maior.
- Na aula de hoje estudaremos o porque do efeito Zeeman se manifestar conforme o diagrama abaixo ($B_0 \neq 0$ quebra a degenerescência).



- Se B_0 é muito grande, W_z pode ser da ordem ou até maior que o efeito de $W_{\rm hf}$. Lembre que $W_{\rm f}$ só causa um deslocamento em 1s.
- Se B_0 é muito fraco, $W_z \ll W_{\rm hf}$ e isso pode afetar a hierarquia da teoria de perturbação.
- Em alguns casos, W_z é perturbação de W_{hf} . Em outros, W_{hf} é perturbação de W_z e às vezes, ambos tem que ser tratados em pé de igualdade (diagonalizados juntos).
- O termo de estrutura hiper-fina para 1s é $\mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$ Os outros, vimos que não contribuem.



Efeito Zeeman do estado fundamental do átomo de Hidrogênio

 \bullet Na prática, escolheremos se $W_{\mathbf{z}}$ precisará ser diagonalizado em

$$\mathcal{E}_{1s} = \{ | n = 1; \ell = 0; m_L = 0; m_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2} \rangle \}$$

ou em

$$\mathcal{E}_{1s} = \{ | n = 1; \ell = 0; m_L = 0; F = 0, 1; m_F \rangle \}$$

- Note que $W_z = \omega_0(L_z + 2S_z) + \omega_n I_z$ tem apenas operadores de momento angular. Como L_z dá zero sobre kets com $\ell = 0$, a parte orbital é facilmente resolvida, uma vez que $\langle n=1; \ell=0; m_L=0 | n=1; \ell=0; m_L=0 \rangle = 1$
- Nosso problema, para o caso de hierarquia não definida, passa a ser o de diagonalizar o operador $A\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + 2\omega_0 S_z + \omega_n I_z$, cujas partes atuam somente sobre graus de liberdade de spin.
- ullet Para simplificar ainda mais, desprezaremos o termo $\omega_n I_z$, considerando que $\omega_n \ll \omega_0$ (o complemento C_{XII} não faz isso).
- Usaremos a nomenclatura $\mathcal{E}_{1s} \doteq \{|m_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2}\rangle\} \doteq \{|F = 0, 1; m_F\rangle\},$ para descrever o espaço quadri-degenerado (quando sob a ação exclusiva de H_0) associado ao nível 1s.
- Assim, dependendo da intensidade de B_0 , diagonalizaremos em uma dessas bases, o operador $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + 2\omega_0 S_z$.

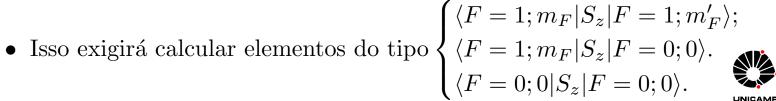




Efeito Zeeman do estado fundamental do átomo de Hidrogênio

- Diferentes domínios da força do campo.
 - $\hbar\omega_0 \ll A\hbar^2 \longrightarrow \text{fraco};$
 - $\hbar\omega_0 >> A\hbar^2 \longrightarrow \text{forte};$
 - $\hbar\omega_0 \approx A\hbar^2 \longrightarrow \text{intermediário}$.
- ullet Podemos diagonalizar $\mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}+2\omega_0S_z$ exatamente. No entanto, para estudar teoria de perturbação faremos o seguinte:
 - $2\omega_0 S_z$ será tratado como perturbação perto de $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$;
 - $AS \cdot I$ será tratado como perturbação perto de $2\omega_0 S_z$;
 - Diagonalização exata e seus limites para comparar com os casos acima.
- Efeito Zeeman de campo fraco.
 - Nestas condições os melhores estados são os auto-estados de $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$., ou seja $\begin{cases} \{|F=1; m_F=-1, 0, 1\rangle\} \to \frac{A\hbar^2}{4} \text{ (3-degenerado)} \\ \{|F=0; m_F=0\rangle\} \to -\frac{3A\hbar^2}{4} \text{ (não-degenerado)} \end{cases}$
 - Partiremos desta base e diagonalizaremos $2\omega_0 S_z$, conforme aprendemos em teoria de perturbação estacionária.





- Saberemos facilmente aplicar S_z em cada ket da base $\{|F, m_F\rangle\}$, se escrevermos cada ket dessa base como uma combinação dos kets da base $\{|m_S; m_I\rangle\}$. Lembre que $S_z|m_S; m_I\rangle = m_S \hbar |m_S; m_I\rangle$.
- As relações entre as bases foram feitas no capítulo X, aula 10. Reproduzidas

ao lado:
$$\begin{cases} |1,+1\rangle = |++\rangle \\ |1,-1\rangle = |--\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} |++\rangle = |1,+1\rangle \\ |--\rangle = |1,-1\rangle \\ |+-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,0\rangle + |0,0\rangle) \\ |-+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,0\rangle - |0,0\rangle) \end{cases}$$

- Com elas, podemos escrever $\begin{cases} S_z|1,+1\rangle = \frac{\hbar}{2}|++\rangle = \frac{\hbar}{2}|1,+1\rangle \\ S_z|1,-1\rangle = -\frac{\hbar}{2}|--\rangle = -\frac{\hbar}{2}|1,-1\rangle \\ S_z|1,\ 0\rangle = \frac{\hbar}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle-|-+\rangle) = \frac{\hbar}{2}|0,\ 0\rangle \\ S_z|0,\ 0\rangle = \frac{\hbar}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle+|-+\rangle) = \frac{\hbar}{2}|1,\ 0\rangle \end{cases}$
- Note que S_z não é diagonal na representação $\{|F, m_F\rangle\}$, pois ele não comuta com um dos geradores desta base, o operador \mathbf{F}^2 .
- Os elementos não diagonais vem de $\begin{cases} \langle 0, 0 | S_z | 1, \ 0 \rangle = \langle 0, 0 | \frac{\hbar}{2} | 0, \ 0 \rangle = \frac{\hbar}{2}; \\ \langle 1, 0 | S_z | 0, \ 0 \rangle = \langle 1, 0 | \frac{\hbar}{2} | 1, \ 0 \rangle = \frac{\hbar}{2}. \end{cases}$

• A matriz que representa S_z na base $\{|F, m_F\rangle\}$, é dada por:

$$S_z \doteq egin{array}{cccc} \langle 1, & 1| & & & |1, 1
angle |1, 0
angle |1, -1
angle |0, 0
angle \\ \langle 1, & 1| & & & |1 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 1, & 0| & \hbar & & |1 & 0 & 0 \\ \langle 1, & -1| & 2 & & |0 & 0 & -1 \\ \langle 0, & 0| & & & |0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & -1 & & 0 \\ 0 & 1 & 0 & & 0 \end{array}
ight)$$

ullet Compare com a representação matricial de F_z , dada por

$$F_z \doteq \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \langle 1 & 0 \\ \langle 1, -1 \rangle \end{pmatrix} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

• Note que para todos os efeitos,
$$S_z$$
 é diagonal em $F=1$ (sozinho - caixa verde) e em $F=0$ (sozinho - caixa azul)

 $|1,1\rangle|1,0\rangle|1,-1\rangle|0,0\rangle$

 \bullet Essa propriedade está ligada ao teorema de Wigner-Eckart, conforme discutido no complemento $D_X.$

No caso, temos
$$P_1S_zP_1 = \frac{1}{2}P_1F_zP_1$$
, com $P_1 = \sum_{m_1=-1}^{+1} |1, m_1\rangle\langle 1, m_1|$.

MAPLima

- O teorema diz: Em um dado auto-subespaço de momento angular total todas as matrizes que representam vetores (operadores vetoriais) são proporcionais.
 - Esse sub-espaço, $\mathcal{E}(k,J) = \{|k,J,m_j\rangle\}$, é de autokets de \mathbf{J}^2 e J_z com os mesmos J e k.
 - A constante de proporcionalidade (teorema de projeção), é dada por (dentro do sub-espaço $\mathcal{E}(k,J)$):

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,J}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{k,J}} \mathbf{J},$$

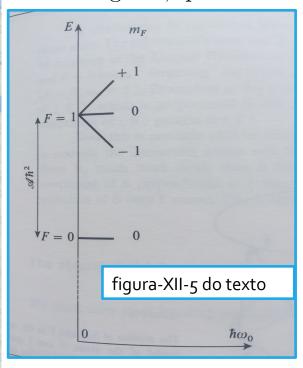
onde a notação $\langle A \rangle_{k,J}$ indica que esse "valor médio" não depende de m_J . Note que **V** é diagonal nesse subespaço.

• No presente caso (campo fraco), temos $\mathbf{J} = \mathbf{F} \in \mathbf{V} = \mathbf{S}$, gerando:

$$\frac{\langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} \rangle_{F=1}}{\langle \mathbf{F}^2 \rangle_{F=1}} \mathbf{J} = \frac{\frac{1}{2} \left(F(F+1) + S(S+1) - I(I+1) \right)}{F(F+1)} = \frac{\frac{1}{2} \left(1(1+1) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right)}{1(1+1)} = \frac{1}{2}$$

• Sob ponto de vista prático, a matriz que representa a perturbação no espaço degenerado, F = 1, já está diagonalizada e, portanto, basta somar aos elementos da diagonal na matriz que representa $H_0 + W_{\rm hf}$, para obter os termos em energia até primeira ordem.

Os auto-estados em ordem zero e auto-valores em primeira ordem do átomo de hidrogênio, quando submetido à um campo magnético fraco.



Auto-estados	Auto-valores
$ F=1;m_f=1\rangle$	$\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0$
$ F=1;m_f=0\rangle$	$\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + 0$
$ F=1;m_f=-1\rangle$	$\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0$
$ F=0;m_f=0\rangle$	$-\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4}+0$
\Rightarrow válido quando $\hbar\omega_0 << A\hbar^2$.	

- O tratamento feito é válido enquanto a diferença $\hbar\omega_0$ entre dois níveis Zeeman adjacentes for muito menor que diferença (com campo zerado) entre os níveis F = 1 e F = 0 (estrutura hiper-fina).
- A comparação entre o tratamento perturbativo (de fato, as frequências de Bohr que aparecem na evolução temporal de $\langle \mathbf{F} \rangle$ e $\langle \mathbf{S} \rangle$) e o modelo vetorial do átomo (seção 2.c.) fica para a casa.

O efeito Zeeman de campo forte, $W = W_{\rm hf} + W_{\rm z}$, com $W_{\rm z} >> W_{\rm hf}$.

Agora a estratégia é começar com $W=W_{\rm z}$ e tratar $W_{\rm hf}$ como perturbação.

• Auto-estados e auto-valores do termo de Zeeman. Lembre que esse termo é diagonal na base $\{|m_S;m_I\rangle\} \Rightarrow 2\omega_0 S_z |m_S;m_I\rangle = 2m_S \hbar \omega_0 |m_S;m_I\rangle$.

 $S_{\rm z}$ só atua no elétron e $m_S=\pm\frac{1}{2}$, ou seja, os auto-valores são $\pm\hbar\omega_0$.

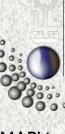
assim, temos
$$\begin{cases} 2\omega_0 S_z | +, \pm \rangle = +\hbar\omega_0 | +, \pm \rangle \\ 2\omega_0 S_z | -, \pm \rangle = -\hbar\omega_0 | -, \pm \rangle \end{cases} \rightarrow \text{dois sub-espaços, cada qual}$$
duplamente degenerado
$$\begin{cases} | +, \pm \rangle \rightarrow +\hbar\omega_0 \\ | -, \pm \rangle \rightarrow -\hbar\omega_0 \end{cases}$$

• As correções em primeira ordem podem ser obtidas diagonalizando $\mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$ nestes dois sub-espaços. Novamente o assunto é mais simples do que parece, pois $\mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$ é diagonal em cada sub-espaço. Para ver isso, lembre que

$$[\mathbf{F}^2, F_z] = 0$$
 e da seguinte propriedade de F689: Se
$$\begin{cases} A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \\ [A, B] = 0 \end{cases} \rightarrow$$

$$\langle \varphi_m | [A, B] | \varphi_n \rangle = 0 \rightarrow (a_m - a_n) \langle \varphi_m | B | \varphi_n \rangle = 0 \text{ e } \langle \varphi_m | B | \varphi_n \rangle = 0, \text{ caso } a_m \neq a_n.$$

Como,
$$\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \frac{\mathcal{A}}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2)$$
 também comuta com F_z , temos



• Os termos cruzados
$$\begin{cases} \langle +; -|\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}| +; + \rangle = 0 \\ \langle +; +|\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}| +; - \rangle = 0 \end{cases} \text{ pois } \begin{cases} F_z| + + \rangle = 1\hbar| + + \rangle \\ F_z| + - \rangle = 0\hbar| + - \rangle \end{cases}$$

autovalores distintos.

• Da mesma forma
$$\begin{cases} \langle -; -|\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}| -; + \rangle = 0 \\ \langle -; +|\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}| -; - \rangle = 0 \end{cases} \text{ pois } \underbrace{\begin{cases} F_z|-+\rangle = 0\hbar|-+\rangle \\ F_z|--\rangle = -1\hbar|--\rangle}$$

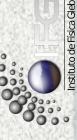
autovalores distintos.

- $\bullet\,$ Ou seja, $\mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$ é diagonal em ambos os sub-espaços.
- Como todos os termos fora da diagonal são nulos, precisamos apenas calcular elementos do tipo $\langle m_S; m_I | \mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | m_S; m_I \rangle$.

Para isso lembre que $\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = S_z I_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+)$ e que os dois últimos termos $(S_+ I_- + S_- I_+)$ não contribuem para termos da diagonal, uma vez que eles mudam os valores de m_I e m_S . Podemos, desta forma, escrever:

$$\langle m_S; m_I | \mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | m_S; m_I \rangle = \langle m_S; m_I | \mathcal{A}S_z I_z | m_S; m_I \rangle = \mathcal{A}\hbar^2 m_S m_I.$$

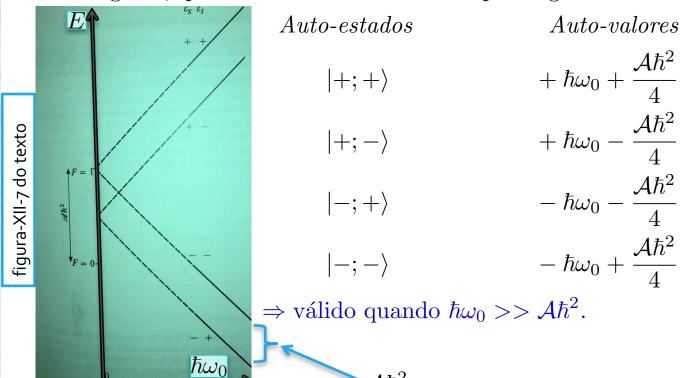
Em seguida, construiremos uma tabela similar ao caso do campo fraco.



F789 Aula 19

Efeito Zeeman do estado fundamental de H: campo forte

• Os auto-estados em ordem zero e auto-valores em primeira ordem do átomo de hidrogênio, quando submetido à um campo magnético forte.



por um campo magnético interno devido à $W_{\rm hf}$.

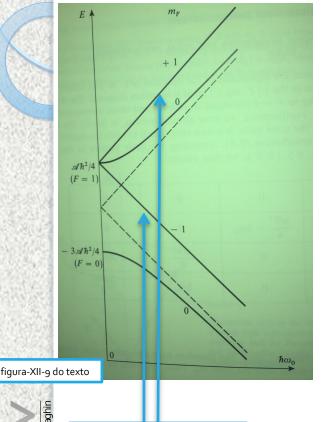
• Interpretação sobre a separação $\frac{A\hbar^2}{2}$ devido ao campo forte entre os dois estados $\{|+;\pm\rangle\}$ (ou entre $\{|-;\pm\rangle\}$: Vimos que a Hamiltoniana total poderia ser escrita por $2\omega_0 S_z + \mathcal{A}I_z S_z = 2(\omega_0 + \frac{\mathcal{A}}{2}I_z)S_z$. O campo magnético B_0 parece estar fortalecido (caso $m_I = +1/2$) ou enfraquecido ($m_I = -1/2$)

MAPLima



F789 Efeito Zeeman do estado fundamental de H: campo intermediário

Aula 19 • Já temos todos os elementos para escrever a matriz que representa a perturbação total, $W_{\rm hf} = 2\omega_0 S_z + \mathcal{A}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}$, na base $\{|F,m_F\rangle\}$.



Note as retas cheias correspondentes ao

primeiro bloco.

MAPLima

o No que diz respeito ao termo $\mathcal{A}\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$, o cálculo é direto, uma vez que esse termo pode ser escrito por $\frac{\mathcal{A}}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2)$. Nesta base a matriz que que representa esse termo é dada por:

Por outro lado, obtemos em aula:

$$|1,1\rangle \quad |1,-1\rangle \quad |1,0\rangle \quad |0,0\rangle$$

$$2\omega_0 S_z \doteq \begin{pmatrix} 1,1 \\ \langle 1,-1 \rangle \\ \langle 1,0 \rangle \\ \langle 0,0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +\hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +\hbar\omega_0 \\ 0 & 0 & +\hbar\omega_0 & 0 \end{pmatrix}$$

• Ao somar, a matriz fica bloco diagonal. O segundo bloco $(m_F = 0)$ não é diagonal.



F789 Aula 19

Efeito Zeeman do estado fundamental de H: campo intermediário

- Assim a matriz fica:
- 3.4 h2/4 figura-XII-9 do texto

$$W_{\rm hf} \doteq \begin{pmatrix} 1, 1 \\ \langle 1, -1 \rangle & | 1, -1 \rangle & | 1, 0 \rangle & | 0, 0 \rangle \\ W_{\rm hf} \doteq \begin{pmatrix} 1, 1 \\ \langle 1, -1 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ \langle 1, 0 \rangle & 0 & \frac{A\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{4} & +\hbar\omega_0 \\ 0 & 0 & +\hbar\omega_0 & -\frac{3A\hbar^2}{4} \end{pmatrix}$$

• Os termos diagonais tem auto-energias e auto-estados $\begin{cases} E_1 = \frac{A\hbar^2}{2} + \hbar \omega_0 \rightarrow |1\rangle + 1 = |1\rangle = 1 + 1 \end{cases}$

dados por
$$\begin{cases} E_1 = \frac{A\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0 \to |1, +1\rangle = |++\rangle \\ E_2 = \frac{A\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0 \to |1, -1\rangle = |--\rangle \end{cases}$$

Diagonalizando o bloco menor (faça em casa), obtemos

$$\lambda = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2 \omega_0^2}$$

Esses resultados correspondem às curvas da figura ao lado.

• Note que $\omega_0 >> 1 \Rightarrow \lambda = -\frac{A\hbar^2}{4} \pm \hbar\omega_0$ (conhecido).

primeiro bloco.

Note as retas cheias correspondentes ao