

NOTAS DE AULAS DE ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 9

INTERAÇÃO MAGNÉTICA E SPIN

Primeira Edição – junho de 2005

CAPÍTULO 9 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA E SPIN

ÍNDICE

- 9-1- Momento de Dipolo Magnético Orbital
- 9.2- Interação com um Campo Magnético Externo
- 9.3- Experiência de Stern-Gerlach e Spin do Elétron
- 9.4- Momento Angular Total
- 9.5- Interação Spin-Órbita
- 9.6- Correção da Teoria Quântica Relativística
- 9.7- Efeito Zeeman
 - 9.7.1- Introdução
 - 9.7.2- Efeito Zeeman Normal
 - 9.7.3- Efeito Zeeman Anômalo – Facultativo
- 9.8- Estrutura Hiperfina - Facultativo

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 9

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS & SPIN

9.1. Momento de dipolo magnético Orbital.

Continua-se aqui a análise de átomos de um elétron, buscando-se agora experi-
ências sobre a medida do momento angular \vec{L} do elétron no átomo. Na verdade, as experi-
ências não medem diretamente o valor de \vec{L} ,
mas sim uma grandeza a ele associada, denomi-
nada de momento de dipolo magnético orbital $\vec{\mu}_L$,
resultante de uma interação magnética no átomo.
Devido a essa interação, verifica-se que os
elétrons tem um momento angular intrínseco
denominado "spin"

Utiliza-se aqui uma combinação de eletromag-
netismo elementar, modelo de Bohr e
mecânica quântica de Schrödinger. Não
será apresentada uma formulação totalmen-
te quântica, pois isso exigiria um conhe-
cimento teórico avançado de eletrodinâmi-
ca quântica, que vai além dos objetivos
deste curso. A teoria de Bohr nem sempre
conduz a resultados quantitativamente
corretos, mas isso não ocorrerá aqui.

Considere-se então um elétron de massa m e carga $-e$, movendo-se com velocidade v numa órbita de Bohr circular de raio r . Aqui não se adotará a noção de massa reduzida μ , pois os resultados desejados não farão distinção entre a massa m do elétron e a massa reduzida μ , do ponto de vista experimental. A carga circulante na órbita de Bohr gera uma corrente elétrica i , dada por

$$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (9.1)$$

onde T é o período da órbita e $v = 2\pi r/T$. Da teoria eletromagnética, essa corrente circulante produz um campo magnético \vec{B} a grandes distâncias, equivalente a um campo gerado por um dipolo magnético localizado no centro da órbita e orientado perpendicularmente ao seu plano, como mostra a Fig. 9.1.

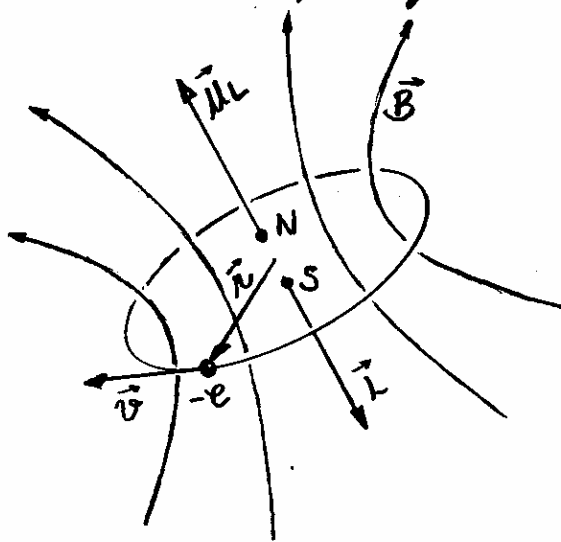


Fig. 9.1. Momento angular \vec{L} e momento de dipolo magnético orbital μ_L de um elétron numa órbita de Bohr.

Se a órbita circular tem área $A = \pi r^2$, o módulo do momento de dipolo magnético orbital μ_L , será dado por

$$\mu_L = iA = i\pi r^2 \quad (9.2)$$

e a direção é perpendicular ao plano da órbita. Como o elétron tem uma carga negativa, seu momento de dipolo magnético μ_L é antiparalelo a seu momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, cujo módulo é

$$L = r p = m v r \quad (9.3)$$

e cuja direção está indicada na Fig. 9.1. Relacionando-se as eqs. (9.1), (9.2) e (9.3), obtém-se

$$\mu_L = i\pi r^2 = \frac{e v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{e}{2m} m v r = \frac{e}{2m} L \quad (9.4)$$

ou, em termos vetoriais:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (9.5)$$

A proporcionalidade entre $\vec{\mu}$ e \vec{L} é uma propriedade geral de cargas em rotação. Para uma distribuição de cargas Q de massa M em rotação, o momento magnético $\vec{\mu}$ e o momento angular \vec{L} satisfazem a seguinte relação geral:

$$\vec{\mu} = g \frac{Q}{2M} \vec{L} \quad (9.6)$$

onde g é um fator que é determinado pelos detalhes da distribuição de cargas em movimento. Nessa notação, a eq. (9.5) pode ser reescrita como,

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (9.7)$$

onde,

$$g_L = 1 \quad (9.8)$$

é o fator g orbital. O fato da razão μ_L/L ser totalmente independente dos detalhes da órbita (circular, elíptica, ou outra qualquer), sugere que seu valor não depende da mecânica usada para determiná-lo. Determinando μ_L a partir da mecânica quântica (o que não dá para ser feito aqui por ser muito elaborada a teoria necessária) e dividindo-se pela expressão quântica,

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

obtem-se o mesmo valor obtido acima para a razão entre μ_L e L . A partir deste fato, conclui-se que as expressões quânticas corretas para a intensidade e componente z do momento de dipolo magnético orbital são, respectivamente

$$\mu_L = g_L \frac{e}{2m} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_L \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (9.9)$$

e,

$$\mu_{Lz} = -g_L \frac{e}{2m} L_z = -g_L \frac{e}{2m} m_l \hbar = -g_L \mu_B m_l \quad (9.10)$$

onde, o sinal (-) na última equação é por causa do antiparalelismo entre $\vec{\mu}_L$ e \vec{L} , o índice l em m_l é para ressaltar a dependência de m_l com o número quântico orbital l , e

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5,788 \times 10^{-9} \text{ eV/G} \quad (9.11)$$

é uma constante denominada de magneton de Bohr. As dimensões de μ_B são as mesmas que a de μ_L , indicando que μ_B serve como uma unidade natural para o momento magnético do átomo.

9.2. Interação com um campo magnético externo.

Pode-se usar a relação entre $\vec{\mu}$ e \vec{L} para determinar o comportamento clássico de $\vec{\mu}$ na presença de um campo externo \vec{B} . De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, na presença de um campo magnético \vec{B} , um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, experimenta um torque $\vec{\tau}$, dado por

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9.12)$$

A Fig. 9.2 mostra o comportamento dos vetores, $\vec{\mu}_L$, \vec{B} e $\vec{\tau}$ no caso da "espira" representada pela órbita eletrônica de Bohr.

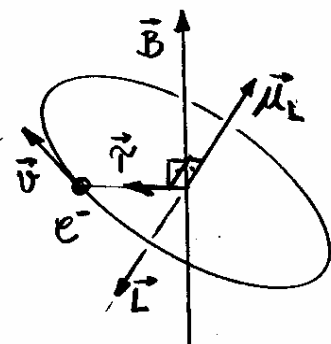


Fig. 9.2 - Comportamento do torque sobre a órbita eletrônica de Bohr.

A eq. (9.12) pode ser representada em termos do momento angular \vec{L} como segue:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9.13)$$

ou, utilizando-se a eq. (9.7) da representação do momento de dipolo magnético orbital μ_L , obtêm-se

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \times \vec{B} = g_L \frac{e}{2m} \vec{B} \times \vec{L} = \vec{\omega}_L \times \vec{L} \quad (9.14)$$

onde,

$$\vec{\omega}_L = g_L \frac{e}{2m} \vec{B} \quad (9.15)$$

O efeito descrito pela eq. (9.14) é conhecido como a precessão de Larmor, sendo $\vec{\omega}_L$ denominado de frequência de Larmor. Este efeito é semelhante à precessão do momento angular de um pião no campo gravitacional. De fato, a eq. (9.14) é idêntica, em forma, à equação de um pião.

A Fig. 9.3 ilustra as propriedades físicas dos vetores $\vec{\mu}_L$ e \vec{L} , destacando a precessão de Larmor.

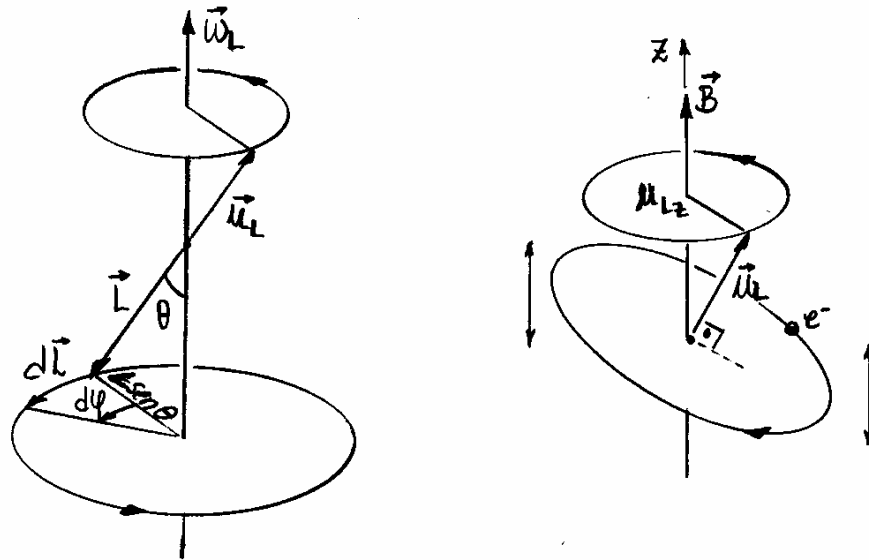


Fig. 9.3 - Ilustração da precessão de Larmor do momento magnético em torno de um campo magnético externo.

Observa-se que o módulo do momento angular L é constante, pois

$$\frac{d}{dt} L^2 = \frac{d}{dt} \vec{L} \cdot \vec{L} = \frac{d\vec{L}}{dt} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = 2\vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt}$$

ou, da eq. (9.14),

$$\frac{d}{dt} L^2 = 2\vec{L} \cdot (\vec{\omega}_L \times \vec{L}) = 0 \quad (9.16)$$

já que o vetor \vec{L} é normal ao vetor $\vec{\omega}_L \times \vec{L}$. Assim, somente a direção de \vec{L} varia no tempo, como é evidente na Fig. 9.3.

Considerando um intervalo de tempo dt , e um correspondente incremento angular azimutal,

$$d\varphi = \frac{dh}{L \sin\theta} \Rightarrow \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{L \sin\theta} \frac{dh}{dt} \quad (9.17)$$

de acordo com a Fig. 9.3. Além disso, da eq. (9.14), o módulo do vetor $d\vec{r}/dt$ é, $dh/dt = \omega_L L \sin\theta$, logo, o módulo da velocidade angular precessional de \vec{L} ou $\vec{\mu}_L$, pode ser calculada, por

$$\omega_L = \frac{d\varphi}{dt} \quad (9.18)$$

A precessão de $\vec{\mu}_L$ em torno do campo \vec{B} , faz com que a órbita eletrônica funcione como uma espira que se movimenta no campo \vec{B} , como evidenciado no segundo desenho da Fig. 9.3.

9.3. Experiência de Stern-Gerlach e Spin do elétron.

A medida dos valores possíveis de μ_z em átomos de prata, foi realizada pela primeira vez em 1922 por O. Stern e W. Gerlach.

A experiência de Stern-Gerlach explora a dinâmica do dipolo magnético formado pelo átomo na presença de um campo magnético externo não uniforme, como mostrado na Fig. 9.4.

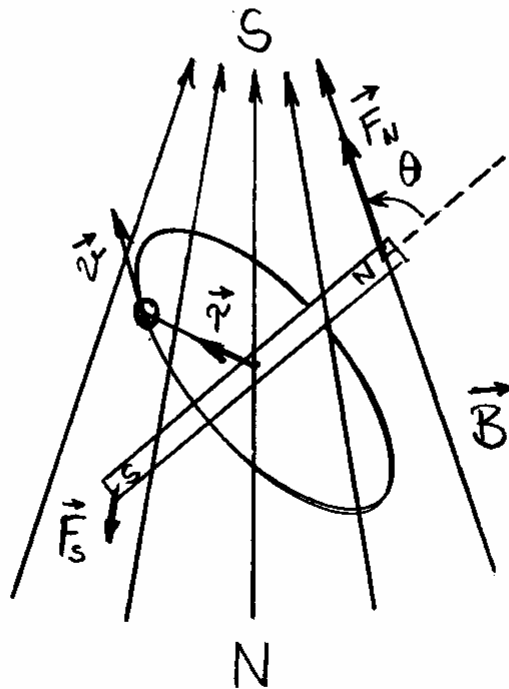


Fig. 9.4 - Comportamento de um dipolo magnético na presença de um campo magnético não uniforme.

Por causa da não uniformidade do campo magnético externo, nota-se a presença de forças de diferentes intensidades em cada polo magnético.

Além de deslocar o átomo no interior do campo magnético \vec{B} , a força resultante diferente de zero também muda a orientação θ do dipolo relativamente à direção do vetor \vec{B} .

Da eq. (9.12) o trabalho realizado sobre o sistema necessário para que o ângulo varie de $d\theta$, é dado por

$$dW = \tau d\theta = \mu B \sin\theta d\theta = d(-\mu B \cos\theta) = d(-\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

Como o trabalho realizado sobre o sistema (e não por ele), é exatamente igual a energia potencial V adquirida, então

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (9.19)$$

Sabe-se que, por definição, a força resultante \vec{F} que atua sobre o sistema, é

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V \quad (9.20)$$

Assim, para o caso de um campo magnético

externos com variações espaciais somente na direção do eixo z , tem-se

$$F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = \mu_{Lz} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (9.21)$$

A Fig. 9.5 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental utilizada por Stern e Gerlach.

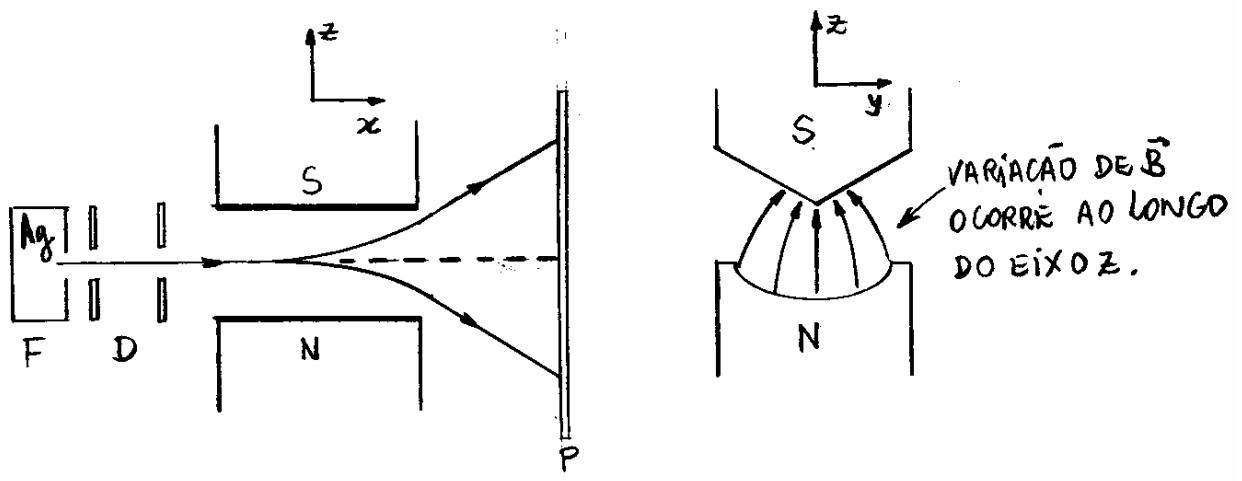


Fig. 9.5- Montagem experimental para a medida da componente z do momento de dipolo magnético de um átomo.

Um feixe de átomos neutros é gerado por evaporação de Ag num forno F. O feixe é colimado por diafragmas D e passa numa região entre os polos N e S de um ímã. Um corte transversal do ímã mostra que ele produz um campo \vec{B} com uma variação dominante na direção do eixo z . Como os átomos são neutros, a única força presente é F_z dada pela eq. (9.21).

Os átomos defletidos atingem uma placa metálica P, sobre a qual se condensam, deixando marcas visíveis.

Do ponto vista clássico, μ_z poderia ter qualquer valor entre $-\mu_L$ e $+\mu_L$. Entretanto, do ponto de vista quântico, de acordo com a eq. (9.10)

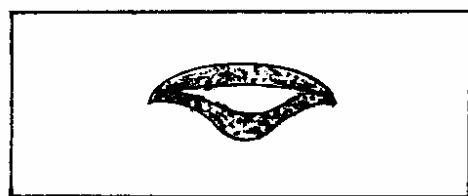
$$\mu_z = -g_L \mu_B m_l \quad (9.22)$$

poderá ter somente valores discretos, com

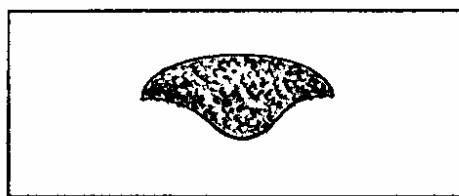
$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l-1, +l \quad (9.23)$$

Assim, a teoria clássica prevê que os feixes defletidos registrará uma faixa vertical contínua na placa P, enquanto que a teoria quântica prevê o registro de marcas discretas alinhadas verticalmente.

Os resultados experimentais de Stern e Gerlach mostraram que o feixe de átomos de Ag separaram-se em duas componentes discretas. A Fig. 9.6(a) mostra uma imagem do registro obtido por Stern e Gerlach, e a Fig. 9.6(b), mostra o que se esperaria do ponto de vista da teoria clássica.



(a)



(b)

fig. 9.6 - Imagem registrada na placa P, do ponto de vista da, (a) Teoria quântica e, (b) Teoria clássica.

A presença dessas componentes discretas é, por si só, uma evidência experimental da quantização espacial. Todavia, os resultados de Stern Gerlach não estão em acordo, qualitativamente, com a eq. (9.22). De acordo com esta equação, a quantidade de valores possíveis de m_z deveria ser um número ímpar ($2l+1$). Assim, o fato do feixe de átomos de Ag separar-se em apenas duas componentes, implica que a teoria quântica de Schrödinger tem alguma falha, ou está incompleta.

Na verdade, a teoria quântica de Schrödinger não tem nenhuma falha, mas tem limites de aplicação. Isso ficou evidenciado na repetição da experiência de Stern Gerlach por Phipps e Taylor em 1927, utilizando um feixe de átomos de hidrogênio. A importância do hidrogênio é que a teoria quântica de Schrödinger faz previsões completas a respeito deste átomo. De acordo com esta teoria, no estado fundamental, o hidrogênio tem números quânticos $l=0$ e $m_l=0$. Neste caso, $m_z=0$, e nenhuma deflexão deveria ser observada na presença de um campo \vec{B} não uniforme. Entretanto, duas componentes simétricas, como da Fig. 9.6(a), foram observadas. Assim, deve existir algum tipo de momento magnético no átomo que não foi considerado, por causa da forma como a teoria de Schrödinger foi abordada em nosso contexto.

Uma possibilidade seria a influência de um momento de dipolo magnético devido à rotação do núcleo carregado em torno do seu próprio eixo. Tal momento de dipolo seria da ordem do denominado magneton nuclear, dado por

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M} \quad (9.24)$$

que corresponde ao magneton de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m$, com a troca da massa eletrônica m pela massa nuclear M . Entretanto, o momento de dipolo medido experimentalmente, a partir da separação entre as duas componentes registradas, é da ordem do valor μ_B , que é 1000 vezes maior que μ_N . Logo, o elétron, e não o núcleo, deve ser responsável pela deflexão do feixe atômico. Como esse efeito deve ser independente do movimento orbital do elétron, um novo momento de dipolo magnético μ_S , devido a um momento angular intrínseco \vec{S} denominada "spin", deve ser atribuído ao elétron. O "spin" do elétron é uma propriedade puramente quântica que não tem nenhum similar clássico, e é previsto a partir de um tratamento relativístico da teoria quântica de Schrödinger.

Similarmente ao caso do momento angular \vec{L} do elétron, escolhe-se a direção do eixo z para considerar estados do elétron com componentes S_z conhecidas com incerteza nula.

Os autovalores de S_z serão dados em termos de um novo número quântico m_s como,

$$S_z = m_s \hbar \quad (9.25)$$

O vetor \vec{S} deve ser tratado quanticamente como o vetor \vec{L} . Sabe-se que L_z tem $2l+1$ autovalores discretos para qualquer escolha do número quântico l . Assim, deve existir um número quântico s tal que m_s tenha $2s+1$ valores permitidos, isto é

$$m_s = -s, \dots, +s$$

Como m_s deve assumir apenas dois valores, diferenciando por um número inteiro unitário como sugere a experiência de Stern Gerlach, a única possibilidade é que este assumam os seguintes valores semi-inteiros:

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad (9.26)$$

de modo que,

$$s = \frac{1}{2} \quad (9.27)$$

Essa regra de quantização requer que o vetor \vec{S} tenha um módulo único, dado pelo autovalor

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar \quad (9.28)$$

As propriedades do "spin" do elétron, de acordo com as relações anteriores, são ilustradas na Fig. 9.7.

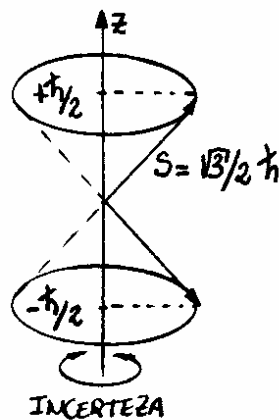


Fig. 9.7 - Quantização do momento angular de spin.

A figura nos mostra que somente a componente S_z de \vec{S} pode ser especificada com certeza absoluta, como deve ser o caso para qualquer vetor momento angular. As duas orientações de \vec{S} descrevem os denominados, estados "spin-up" e "spin-down" do elétron. Refere-se ao elétron como sendo uma partícula de spin- $1/2$ para resumir suas propriedades de quantização contidas nessa descrição.

Agora que adotou-se o símbolo m_s para definir os valores discretos de S_z , pode-se retornar ao capítulo anterior para refinamento das notações dos estados quânticos do elétron atômico. Um estado estacionário de um átomo mono-elétrônico será então, descrito por um conjunto de 04 números quânticos (n, l, m_l, m_s), para a determinação completa da configuração desses sistemas quânticos.

As funções de onda correspondente $\Psi_{n, \ell, m_\ell, m_s}$ para os estados de energia do átomo, com seus orbitais e orientações do spin do elétron, definidos no espaço, serão dados por

$$\Psi_{n, \ell, m_\ell, m_s} = R_{n, \ell}(r) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) e^{-iE_n t / \hbar} (\uparrow \text{ ou } \downarrow) \quad (9.29)$$

onde o símbolo \uparrow denota "spin-up", e corresponde a $m_s = +1/2$, e o símbolo \downarrow denota "spin-down", e corresponde a $m_s = -1/2$. A Fig. 9.8 mostra os níveis de energia que dependem somente do número quântico n , e o número de estados previstos de acordo com a eq. (9.29). O número de degenerescências do estado de energia E_n será agora igual a $2n^2$, ou seja, o dobro do caso quando não se considera o spin do elétron.

	$l=0$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=1$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=2$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=3$ (\uparrow ou \downarrow)	CAMADAS	ESTADOS
\vdots						
E_4	$n=4$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 4s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 4p$	$\frac{(5 \times 2)}{(5 \times 2)} 4d$	$\frac{(7 \times 2)}{(7 \times 2)} 4f$	N	32
E_3	$n=3$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 3s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 3p$	$\frac{(5 \times 2)}{(5 \times 2)} 3d$		M	18
E_2	$n=2$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 2s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 2p$			L	08
		$\downarrow l=1 \Rightarrow m_\ell = -1, 0, +1$				
E_1	$n=1$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 1s$				K	02

Fig. 9.8 - Níveis de energia E_n e estados degenerados $\Psi_{n, \ell, m_\ell, m_s}$ para átomos mono-elétrônicos.

Lembrando-se que o momento angular \vec{L} é obtido no limite clássico ($\hbar \rightarrow 0$), para l e m_l muito grandes. O regime de grandes números quânticos não existe no caso do spin do elétron, pois este só tem duas orientações quantizadas. Segue que \vec{S} simplesmente desaparece no limite $\hbar \rightarrow 0$, o que demonstra a naturza puramente quântica do spin, sem qualquer similar clássico. Por causa deste fato, não se pode comparar o "spin" quântico com a rotação de planetas em torno do seu eixo.

A experiência de Stern Gerlach mostra que os momentos angulares \vec{L} e \vec{S} tem seus próprios e únicos momentos de dipolo magnéticos e respectivos fator- g . Como na eq. (9.7) para \vec{L} , o momento de dipolo magnético para \vec{S} , será

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (9.30)$$

e portanto,

$$\mu_s = g_s \frac{e}{2m} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_s \mu_B \sqrt{\frac{1}{2}(l+1)} = g_s \mu_B \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (9.31)$$

$$\mu_{sz} = -g_s \frac{e}{2m} S_z = -g_s \frac{e\hbar}{2m} m_s = -g_s \mu_B m_s \quad (9.32)$$

Além disso, como na eq. (9.21), a força F_z atuante sobre o momento de dipolo magnético de spin μ_{sz} , devido a presença de um campo \vec{B} não uniforme no eixo z , será

$$F_z = \mu_{sz} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (9.33)$$

ou, de acordo com a eq. (9.32),

$$F_z = -\frac{\partial B_z}{\partial z} g_s \mu_B m_s \quad (9.34)$$

Medindo-se a separação entre as feixes de hidrogênio defletidos na experiência de Stern Gerlach, é possível calcular F_z pela dinâmica do problema.

De posse deste valor e da taxa magnética $\partial B_z / \partial z$ gerado pelo imã, dentro da precisão experimental, obtém-se

$$g_s m_s = \pm 1$$

Como $m_s = \pm 1/2$, conclui-se que

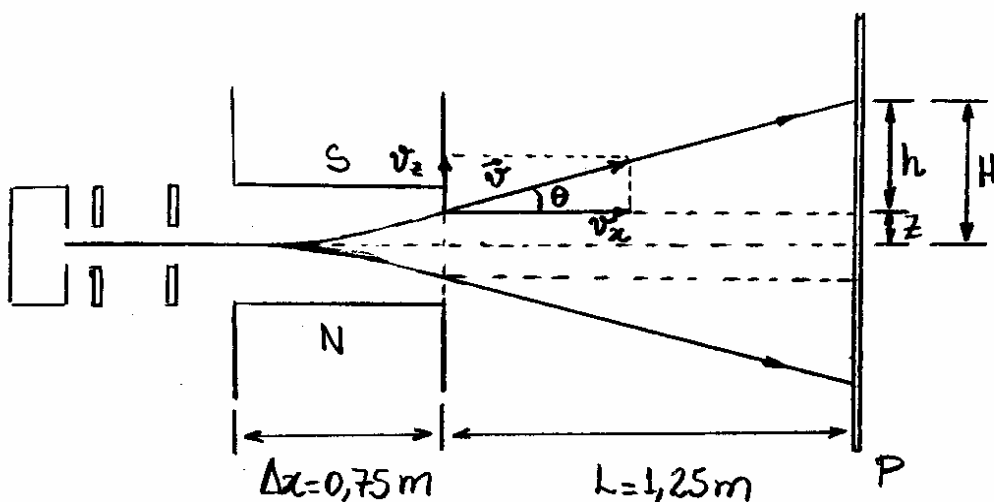
$$g_s = 2 \quad (9.35)$$

Um valor correspondente exatamente ao dobro do fator-g orbital do elétron. O valor $g_s = 2$ para o fator-g do spin, é previsto pela teoria quântica relativística.

Exemplo 9.1

Numa experiência de Stern-Gerlach, com átomos de hidrogênio no respectivo estado fundamental, a velocidade dos átomos é $v_z = 14,5 \text{ km/s}$. O campo magnético está na direção z e o seu gradiente máximo é dado por $\partial B_z / \partial z = 600 \text{ T/m}$.

(a) Achar a aceleração máxima dos átomos de hidrogênio. (b) Se a região do campo magnético estender-se sobre a distância $\Delta x = 75 \text{ cm}$, e se, além da borda do campo, houver uma distância adicional de $1,25 \text{ m}$ até a placa coletora P, achar a distância máxima entre as duas linhas formadas sobre esta placa.



Como $g_s = 2$, $m_s = \pm 1/2$, o módulo da força $|F_z|$, de acordo com a eq. (9.34), será

$$|F_z| = \frac{\partial B_z}{\partial z} g_s \mu_B |m_s| = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_B = 600 \times 9,27 \times 10^{-24}$$

$$\Rightarrow |F_z| = 5,56 \times 10^{-21} \text{ N}$$

Como a massa do átomo de hidrogênio é,

$$M_H = M + m \approx M = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

então,

$$|a_z| = \frac{|F_z|}{M} \Rightarrow |a_z| = 3,32 \times 10^6 \text{ m/s}^2$$

(b) Se $v_x = 14,5 \text{ km/s} = 14500 \text{ m/s}$, o tempo Δt gasto para atravessar a região do campo, será

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\Delta v} = \frac{0,75}{14500} = 5,17 \times 10^{-5} \text{ s}$$

assim, em módulo, a distância vertical z percorrida durante o processo de aceleração, será

$$z = \frac{1}{2} a_z \Delta t^2 = 0,00444 \text{ m}$$

e a velocidade vertical final v_z será dada, por

$$v_z = a_z \Delta t = 172 \text{ m/s}$$

A altura h pode ser calculada utilizando o ângulo θ como segue:

$$\frac{h}{L} = \tan \theta = \frac{v_z}{v_x} = \frac{172}{14500} = 0,01186 \Rightarrow h = 0,0148 \text{ m}$$

O valor da distância H será, portanto

$$H = h + z = 0,0193 \text{ m}$$

logo, a distância $2H$ entre as duas linhas, será

$$2H = 3,86 \text{ cm}$$

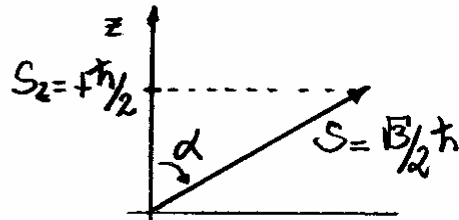
Exemplo 9.2 - Exemplo do Mullin.

(a) Determine o ângulo fixo α que o vetor de "Spin" \vec{S} faz com o eixo z . (b) Calcule o módulo do momento de dipolo magnético de Spin μ_S em termos do magnéton de Bohr μ_B , e compare os possíveis valores com momentos de dipolo magnético orbital μ_L .

(a) Da figura nota-se, que

$$\cos \alpha = \frac{S_z}{S} = \frac{\hbar/2}{\sqrt{3}/2 \hbar} = 1/\sqrt{3}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha \approx 54,7^\circ}$$



(b) Como $g_s = 2$, da eq. (8.31), tem-se

$$\mu_S = g_s \mu_B \frac{\sqrt{3}}{2} = \sqrt{3} \mu_B$$

Os valores de μ_L , são

$$\mu_L = g_L \mu_B \sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2} \mu_B, \sqrt{6} \mu_B, \dots$$

Assim, conclue-se, que

$$\mu_L/\mu_S = 0, \sqrt{2}/\sqrt{3}, \sqrt{6}/\sqrt{3}, \dots$$

ou,

$$\boxed{\mu_L/\mu_S = 0, \sqrt{3}/2, \sqrt{2}, \dots}$$

9.4. Momento Angular Total.

O momento angular de um átomo mono-elétrico deve incluir o movimento orbital e o spin do elétron. Cada contribuição está associada a um respectivo momento de dipolo magnético, e portanto, a uma interação peculiar com campos magnéticos. Da experiência de Stern-Gerlach com átomos mono-elétricos no estado fundamental ($l=0, m_l=0$), viu-se que é possível isolar a contribuição do spin do elétron da contribuição do seu momento angular orbital. Entretanto, se o átomo estiver num estado quântico genérico, os vetores momento angular orbital \vec{L} e o spin \vec{S} do elétron devem ser considerados na formação de um vetor momento angular total \vec{J} , dado por

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (9.36)$$

Assim como \vec{L} e \vec{S} , o vetor \vec{J} é um momento angular quântico, e portanto as quantidades J e J_z devem obedecer regras de quantização similares a \vec{L} e \vec{S} . Então, deve existir um número quântico j tal que os autovalores de J , sejam

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (9.37)$$

A cada valor do número quântico j do momento angular total, deve estar associado $(2j+1)$ números quânticos m_j dados, por

$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j \quad (9.38)$$

e correspondentes autovalores de J_z dados, por

$$J_z = m_j \hbar \quad (9.39)$$

Da eq. (9.36) tem-se, $J_z = L_z + S_z$, de modo que $m_j \hbar = m_l \hbar + m_s \hbar$, ou

$$m_j = m_l + m_s \quad (9.40)$$

Como o maior valor de m_l é l , e de m_s é $s = 1/2$, então o maior valor de m_j , será

$$(m_j)_{\max} = l + 1/2 \quad (9.41)$$

cuja comparação com a eq. (9.38) indica, que

$$j = l + 1/2 \quad (9.42)$$

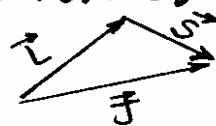
Esse é, na verdade, o valor máximo de j , já que o valor de l é dado a priori como o estado quântico máximo do sistema, e $1/2$ é o valor fixo de s .

Como qualquer número quântico, os valores de j devem diferir de um número inteiro, sendo portanto membros de uma série decrescente do tipo:

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots \quad (9.43)$$

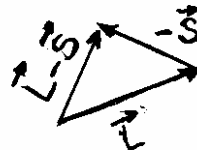
Para determinar o limite dessa série, pode-se usar a desigualdade entre os módulos dos vetores \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} ,

$$|\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}| \geq |\vec{L} - \vec{S}|$$



A igualdade ocorre quando $L=0$ ($l=0$). Evidentemente, $S \neq 0$ pois $s = \frac{1}{2}$. Assim

$$\sqrt{j(j+1)} \hbar \geq \left| \sqrt{l(l+1)} \hbar - \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+l)} \hbar \right|$$



ou ainda,

$$j(j+1) \geq \left(\sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{2}} \right)^2 \quad (9.44)$$

Essa inequação pode ser testada para cada termo da série (9.43), considerando-se cada um dos valores possíveis de $l=0, 1, 2, 3, \dots$

Para $l=0$, a ineq. (9.44) resulta: $j(j+1) \geq 3/4$. O primeiro termo da série (9.43), com $l=0$, é o único que satisfaz a essa desigualdade, isto é

$$j = \frac{1}{2} \text{ para } l=0 \quad (9.45)$$

Por outro lado, para $l=1, 2, 3, \dots$, conclui-se que somente os dois primeiros termos da série (9.43)

satisfaz a desigualdade (9.44), isto é

$$j = l + 1/2, l - 1/2 \text{ para } l \neq 0 \quad (9.46)$$

O conteúdo das regras de quantização (9.38), (9.45) e (9.46) pode ser formalmente representado pelas regras da adição vetorial, cujos comprimentos dos vetores são proporcionais aos valores dos números quânticos l, s e j .

Como exemplo, considere-se o estado quântico $l=2$. Nesse caso, da regra dada na eq. (9.46), tem-se

$$j = 5/2, 3/2$$

$$\text{Para } j = 5/2 \Rightarrow m_j = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$$

$$\text{Para } j = 3/2 \Rightarrow m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$$

Os diagramas da adição vetorial para os dois valores de j são mostrados na Fig. 9.9.

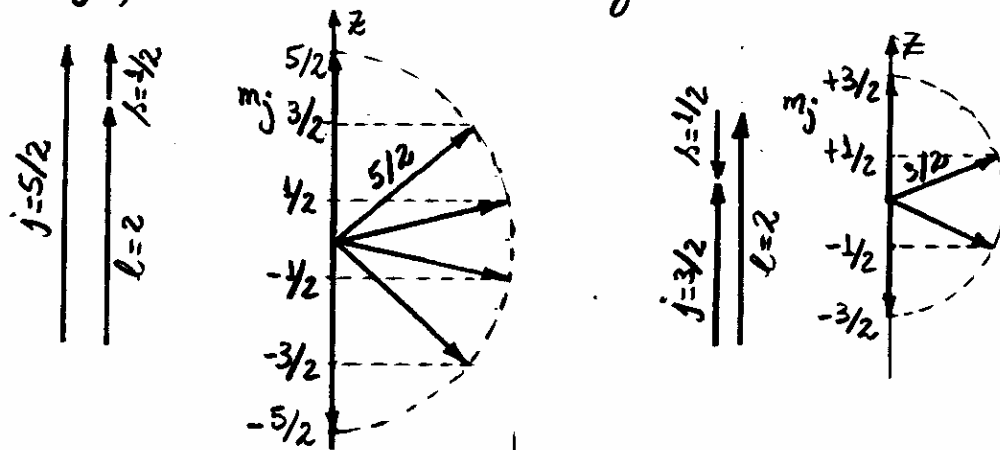


Fig. 9.9 - Diagramas da adição vetorial para os números quânticos, $l=2, s=1/2$.

Esses diagramas representam apenas regras que podem ser utilizadas para se adicionar os números quânticos l e s e obter os números quânticos j e m_j . Eles nada tem a ver com o comportamento espacial dos vetores momento angular \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , que está ilustrado na Fig. 9.10 para o caso particular de $m_j = 3/2$. Nota-se que os vetores \vec{L} e \vec{S} precessionam em torno do vetor \vec{J} que, por sua vez, precessiona em torno do eixo z .

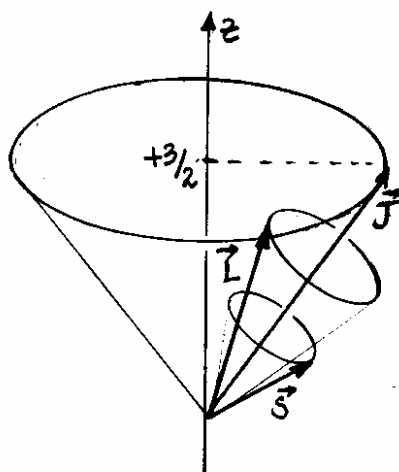


Fig. 9.10 Ilustração do comportamento espacial dos vetores momento angular \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , para $l=2$, $j=5/2$, $m_j=3/2$.

Retorne-se a representação dos estados quânticos para um átomo mono-elétrônico. Esses estados têm sido organizados pelos números quânticos (n, m_l, m_s) e sua função de onda Ψ_{n, m_l, m_s} sendo expressas pela eq. (9.29). Pode-se aqui introduzir um método alternativo de representar esses estados adotando-se os números quânticos j e m_j no lugar de m_l e m_s .

Nesse novo esquema, os estados quânticos se baseiam na construção de uma função de onda da forma,

$$\Psi_{nljm_j} \quad (9.47)$$

onde, são nivelados com valores específicos de j e m_j , obtidos como uma combinação dos estados relacionados a m_l e m_s . Observa-se que, nesse caso, para um dado nível de energia E_n , tem-se os números quânticos orbitais

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

como antes, onde cada valor de l (exceto $l=0$) permite duas escolhas possíveis para j :

$$j = l + 1/2 \text{ ou } l - 1/2$$

e cada um desses valores de j , permite $2j+1$ valores de m_j .

Nessa nova descrição, é conveniente introduzir uma nova notação espectroscópica representada, por

$$nL_j \quad (9.48)$$

onde, L denota os números quânticos orbitais pelos códigos, S p/ $l=0$; P p/ $l=1$; D p/ $l=2$; F p/ $l=3$; (9.49)
 similarmente aos códigos s, p, d, f, \dots utilizado anteriormente,

A Fig. 9.11 mostra a nova representação dos níveis de energia E_n e estados degenerados Ψ_{nljm_j} para o átomo mono-elétrônico. Cada representação quântica (nlj) implica em $2j+1$ valores possíveis de m_j , como indicado nos parenteses de cada nível. Os valores possíveis de m_j fornecem um número de degenerescências, que continua sendo $2n^2$.

	l=0		l=1		l=2		l=3		CAMADAS	ESTADOS
	j=1/2	j=1/2	j=3/2	j=3/2	j=5/2	j=5/2	j=7/2			
E_4	$4S_{1/2}$ (2)	$4P_{1/2}$ (2)	$4P_{3/2}$ (4)	$4D_{3/2}$ (4)	$4D_{5/2}$ (6)	$4F_{5/2}$ (6)	$4F_{7/2}$ (8)		N	32
E_3	$3S_{1/2}$ (2)	$3P_{1/2}$ (2)	$3P_{3/2}$ (4)	$3D_{3/2}$ (4)	$3D_{5/2}$ (6)				M	18
E_2	$2S_{1/2}$ (2)	$2P_{1/2}$ (2)	$2P_{3/2}$ (4)						L	08
				$\rightarrow j=3/2 \Rightarrow m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$						
E_1	$1S_{1/2}$ (2)								K	02

Fig. 9.11 - Níveis de energia E_n e estados degenerados Ψ_{nljm_j} para átomos mono-elétrônicos.

Deve-se enfatizar que os níveis de energia E_n na Fig. 9.11 são ainda aqueles determinados somente pela Interação Coulombiana. Poderia-se continuar usando m_l e m_s , bem como L_z e S_z com suas características de conservação separadamente. No entanto, a necessidade do uso do esquema alternativo $(nljm_j)$ será evidente na próxima seção.

9.5. Interação Spin-Órbita.

O nível de energia dos átomos mono-elétrônicos dados na Fig. 9.11 são, na verdade, uma excelente aproximação, por causa de efeitos dinâmicos adicionais de origem relativística, que tem pouca influência se comparadas a energia potencial Coulombiana. Um desses efeitos está associado a interação entre o momento de dipolo magnético de spin do elétron e o campo magnético interno do próprio átomo monoelétrônico. Como o campo magnético interno é consequência do momento angular orbital do elétron, essa interação é conhecida como interação Spin-Órbita. Essa fonte de interação introduz uma estrutura fina nos estados degenerados da Fig. 9.11, e desdobra os níveis em multipletos de estados com energias ligeiramente diferentes. Essas estruturas de multipletos são observadas no espectro de emissão de átomos e são evidências diretas do spin do elétron.

A natureza da interação Spin-órbita pode ser entendida com a ajuda da Fig. 9.12.

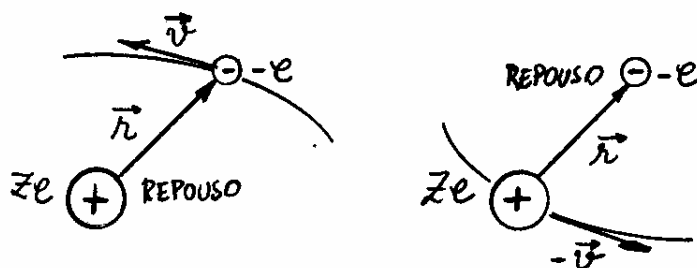


Fig. 9.12- Movimento do orbital atômico sob dois pontos de vista: do núcleo e, do elétron.

O elétron move-se em torno do núcleo fixo com uma velocidade \vec{v} . A Fig. 9.12 mostra o movimento relativo entre o elétron e o núcleo do ponto de vista de ambas as partículas. Num referencial fixo no elétron, o núcleo carregado move-se em torno do elétron com velocidade $-\vec{v}$, de modo que o elétron fica sujeito a um campo magnético \vec{B} criado pela corrente nuclear. O valor desse campo magnético pode ser calculado pela lei de Biot-Savart:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{ze(-\vec{v}) \times \vec{r}}{r^3} \quad (9.49)$$

O campo elétrico Coulombiano criado pelo núcleo é dado, por

$$\vec{E} = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (9.50)$$

ou, $\vec{r} = (4\pi\epsilon_0 r^3 / ze) \vec{E}$, cuja substituição na eq. (9.49) fornece

$$\vec{B} = -\epsilon_0 \mu_0 \vec{v} \times \vec{E}$$

ou,

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} \quad (9.51)$$

pois,

$$c^2 = 1/\mu_0\epsilon_0 \quad (9.52)$$

é o quadrado da velocidade da luz no vácuo.

A eq. (9.51) descreve um efeito relativístico no qual um elétron se move num campo eletromagnético com uma velocidade \vec{v} .

O campo magnético dado por (9.49) pode ser reescrito também em termos do momento angular orbital:

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} \quad (9.53)$$

Como

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{int.}} = \frac{\mu_0 z e}{4\pi} \frac{\vec{r} \times m\vec{v}}{r^3} = \frac{z e}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m c^2 r^3} \quad (9.54)$$

pois, $-\vec{v} \times \vec{r} = +\vec{r} \times \vec{v}$, e

onde usou-se $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$ dado pela eq. (9.52).

O momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_s$ de spin do elétron, interage com o campo magnético interno $\vec{B}_{\text{int.}}$ como uma precessão de Larmor, similar àquela discutida na seção 9.2. Como na eq. (9.19), a energia potencial dessa interação será dada, por

$$V_{SL} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{int.}} \quad (9.55)$$

ou, de acordo com a eq. (9.30) e (9.54),

$$V_{SL} = -\left(-g_s \frac{e}{2m} \vec{S}\right) \cdot \left(\frac{z e}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m c^2 r^3}\right) = \frac{z e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{m^2 c^2 r^3} \quad (9.56)$$

onde, fez-se uso do fato que $g_s = 2$.

Deve-se enfatizar que esses cálculos são baseados num modelo clássico da precessão de Larmor, do ponto de vista de um referencial fixo no elétron. Para se transferir o formalismo para um referencial fixo no núcleo, como deve ser o caso, um termo relativístico adicional é necessário na eq. (9.56) para incluir o fato que o elétron passa a pertencer agora a um referencial acelerado. Esse ingrediente cinemático extra é conhecido como o termo da precessão de Thomas, em homenagem ao seu descobridor L.H. Thomas. Pode-se mostrar que a precessão de Larmor e a precessão de Thomas diferenciam-se somente pela presença de um fator $\frac{1}{2}$, denominado de fator de Thomas, na eq. (9.56). Assim, a forma final para a energia de interação spin-órbita, deverá ser

$$V_{sl} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{2m^2 c^2 \hbar^3} \quad (9.57)$$

Quando se considera a interação spin-órbita V_{sl} , não se pode utilizar mais os números quânticos m_l e m_s para identificar a função de onda Ψ , pois ela não é mais uma autofunção dos operadores associados às grandezas dinâmicas L_z e S_z . Isso ocorre porque, quando se aplica o operador V_{sl} , definido na eq. (9.57), na função de onda Ψ , obtém-se

$$V_{SL} \Psi \propto \vec{S} \cdot \vec{L} \Psi = (S_x L_x) \Psi + (S_y L_y) \Psi + (S_z L_z) \Psi$$

Como os operadores S_z e L_z estão acoplados, no termo $(S_z L_z) \Psi$, não se pode mais adotar as equações de autovalor

$$L_z \Psi = m_l \hbar \Psi \quad ; \quad S_z \Psi = m_s \hbar \Psi$$

No entanto, ao se perder m_l e m_s como "bons números quânticos", a alternativa é a adoção dos números quânticos j e m_j . Estes são, evidentemente, bons números quânticos, visto que J^2 e J_z têm valores de definição $\sqrt{j(j+1)} \hbar$ e $m_j \hbar$, independentemente das indefinições associadas aos momentos angulares orbital e spin. A definição associada a J^2 e as indefinições associadas a L^2 e S^2 , podem ser visualizadas na ilustração da Fig. 9.9.

A interação spin-órbita é um dos efeitos relativísticos que contribuiu para a estrutura fina dos átomos. Retorne-se ao parâmetro adimensional α definido na eq. (4.60) do Capítulo 4, como

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \sim \frac{1}{137} \quad (9.58)$$

e, denominado de constante de estrutura fina. Substituindo $e^2/4\pi\epsilon_0 = \hbar \alpha c$ da eq. (9.58) na eq. (9.57), tem-se

$$V_{SL} = Z \alpha \frac{\hbar}{2m^2 c} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} \quad (9.59)$$

Da relação,

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = L^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + S^2$$

tem-se

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (9.60)$$

de modo que a eq. (9.59) pode ser reescrita, como

$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m^2c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{\hbar^3} \quad (9.61)$$

Calculando-se o valor esperado dessa quantidade, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle V_{SL} \rangle &= \int \Psi_{nljm}^* V_{SL} \Psi_{nljm} d\tau = \\ &= Z\alpha \frac{\hbar}{4m^2c} \hbar^2 \left[j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \right] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \end{aligned} \quad (9.62)$$

pois, $J^2 \Psi = j(j+1)\hbar^2 \Psi$, $L^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi$ e $S^2 \Psi = 3/4 \hbar^2 \Psi$.
O valor esperado $\langle V_{SL} \rangle$ é interpretado como sendo um "shift" ou, desvio, dos níveis de energia representados na Fig. 9.11. Note que o termo entre colchetes na eq. (9.62), se anula para o estado $l=0$, pois, nesse caso, $j=1/2$ e portanto, $j(j+1) = 3/4$. O que significa que, nesse estado, a interação spin-órbita não traz influência à energia do sistema. Por outro lado, se $l \neq 0$, $j=l+1/2$ ou, $l-1/2$, leva a um desdobramento de cada nível de energia em dois outros.

A partir da eq. (8.96) para $\langle 1/r^3 \rangle$, e do parâmetro de comprimento atômico, em termos do raio de Bohr a_0

$$a = \frac{m a_0}{\mu Z} \approx \frac{a_0}{Z} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z e^2 m} = \frac{\hbar}{Z \alpha m c} \quad (9.63)$$

dado na eq. (8.6), considerando-se $m/\mu \approx 1$ e o fato que $e^2/4\pi\epsilon_0 = \hbar \alpha c$ de acordo com a eq. (9.58), tem-se

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)} = \left(\frac{Z \alpha m c}{\hbar n} \right)^3 \frac{2}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \quad (9.64)$$

para estados $\ell \neq 0$. Substituindo-se a eq. (9.64) na eq. (9.62), e assumindo-se a unidade de energia de Rydberg,

$$E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 m c^2 = 13,6 \text{ eV} \quad (9.65)$$

dada na eq. (4.59), obtêm-se

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{Z^4}{n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.66)$$

para qualquer estado com $\ell \neq 0$. A formulação (9.66) dá o "shift" do nível de energia, devido a interação spin-órbita, em termos da escala natural de energia E_0 para átomos. A energia spin-órbita é proporcional a $\alpha^2 E_0$, que é a menor correção para qualquer nível de energia.

Assim, o acoplamento de \vec{L} e \vec{S} causa uma subida nos níveis de energia relacionados aos estados $nL_{l+1/2}$, e uma descida nos níveis de energia relacionados aos estados $nL_{l-1/2}$. Isso resulta num dublete de estados com os mesmos n e l como mostra a Fig. 9.13.

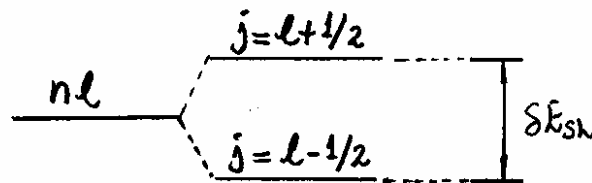


Fig. 9.13. Desdobramento spin-órbita nos estados nL_j em átomos mono-elétrônicos.

Exemplo 9.3 - Exemplo de Mullin

Determine as energias dos subníveis $j=l+1/2$ e $j=l-1/2$, associados aos desdobramentos spin-órbita, correspondentes ao estado 2P do átomo de hidrogênio. A partir desses valores, calcule o desvio δE_{sl} relacionado a esses desdobramentos.

Nesse caso, $Z=1$ e, como $n=2$ e $l=1$, $j=1/2$ ou, $3/2$. Assumindo esses dados na eq. (9.66), tem-se:

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{1}{8} \frac{15/4 - 2 - 3/4}{1 \times 2 \times 3} \alpha^2 E_0 = \frac{1}{48} \alpha^2 E_0 \quad \text{p/ } j=3/2$$

A eq. (9.66) pode ser aplicada a todos os estados com $l \neq 0$ no diagrama mostrado na Fig. 9.10. Nota-se que os valores dos números quânticos (nlj) são indicados em cada nível de energia nesse diagrama, e que j é igual a $l+1/2$ ou, $l-1/2$ para cada n e l selecionado. Assim, de acordo com a eq. (9.66), para os estados com $j = l+1/2$, tem-se

$$j(j+1) - l(l+1) - 3/4 = l$$

e desdobra, em

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{Z^4}{n^3(l+1)(2l+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.67)$$

Enquanto que para os estados com $j = l-1/2$, tem-se

$$j(j+1) - l(l+1) - 3/4 = - (l+1)$$

e desdobra, em

$$\langle V_{sl} \rangle = - \frac{Z^4}{n^3 l(2l+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.68)$$

Os desvios dos níveis de energia δE_{sl} devido a interação spin-órbita são obtidos pela diferença entre as eqs (9.67) e (9.68), isto é

$$\begin{aligned} \delta E_{sl} &= \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left(\frac{1}{l+1} + \frac{1}{l} \right) = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left[\frac{l+l+1}{(l+1)l} \right] \\ &= \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left[\frac{2l+1}{(l+1)l} \right] = \frac{Z^4}{n^3 l(l+1)} \alpha^2 E_0 \end{aligned} \quad (9.69)$$

$$e) \quad \langle V_{SL} \rangle = \frac{1}{8} \frac{3/4 - 2 - 3/4}{1 \times 2 \times 3} \alpha^2 E_0 = -\frac{1}{24} \alpha^2 E_0 \quad \text{p/ } j = 1/2$$

O desvio δE_{SL} para, então

$$\delta E_{SL} = \alpha^2 E_0 \left(\frac{1}{48} + \frac{1}{24} \right) = \frac{\alpha^2 E_0}{16} = \frac{13,6 \text{ eV}}{16(137)^2} = 4,53 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

onde usou-se o fato que $\alpha = 1/137$. A influência da interação spin-órbita é menor para valores grandes de l e n em átomos mono-elétrônicos.

9.6 - Correções da teoria quântica relativística.

Na seção anterior estimou-se o deslocamento na energia de um nível típico do átomo de hidrogênio, devido a interação spin-órbita, como sendo da ordem de 10^{-4} vezes a energia do nível, como evidência o exemplo 9.3. Na seção 4.6 do Capítulo 4, estimou-se o deslocamento na energia de tal nível, devido a dependência da massa relativística com a velocidade, como sendo também da ordem de 10^{-4} vezes a energia do nível. Portanto, os deslocamentos devidos a efeitos relativísticos são comparáveis à interação spin-órbita. O tratamento completo dos efeitos relativísticos é feito por meio da teoria quântica de Dirac, mas resultados quase

completos podem ser obtidos com a teoria de Schrödinger, tratando-se as correções relativísticas como termos adicionais de perturbação.

O ponto de partida da mecânica quântica na formulação de Schrödinger consiste em escrever a expressão clássica para E , como

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (9.70)$$

onde, a energia E exclue a energia de repouso mc^2 e a energia cinética varia em termos de um momento p não-relativístico. Relativisticamente, a energia E deve ser dada, por

$$E = K + mc^2 = [(pc)^2 + (mc^2)^2]^{1/2}$$

ou,

$$K = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}\right)^{1/2} - mc^2 = mc^2 \left[\left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} + \dots\right) - 1 \right]$$

ou,

$$K = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots \quad (9.71)$$

onde, usou-se a expansão binomial

$$(1 + \xi)^n = 1 + n\xi + \frac{n(n-1)}{2!} \xi^2 + \dots \quad (9.72)$$

Deve-se reconhecer o primeiro termo na eq. (9.71) como a energia cinética não-relativística, e o segundo como uma primeira correção relativística. Adota-se essa primeira correção para aplicações em átomos, isto é

$$K_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \quad (9.73)$$

É fácil verificar que essa correção é da ordem de v^2/c^2 em relação ao termo clássico $p^2/2m$. A eq. (9.73) pode ser reescrita, como

$$K_{rel} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} (E - V)^2$$

Sendo, $(E - V)^2 = E^2 - 2EV + V^2$, o valor esperado de K_{rel} , será

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{1}{2mc^2} (\langle E^2 \rangle - 2\langle VE \rangle + \langle V^2 \rangle) \quad (9.74)$$

que deve ser calculado a partir do estado estacionário,

$$\Psi = \psi_{nljm_j} e^{-iE_n t/\hbar} \quad (9.75)$$

de modo, que

da identificação da energia $E \rightarrow i\hbar \partial/\partial t$, e das discussões do cap. 6, $i\hbar \partial/\partial t \Psi = E_n \Psi$, tem-se

$$\langle VE \rangle = \int \Psi^* V i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi d\tau = E_n \int \Psi^* V \Psi d\tau = E_n \langle V \rangle \quad (9.76) *$$

e,

$$\langle E^2 \rangle = \int \Psi^* (i\hbar \frac{\partial}{\partial t})^2 \Psi d\tau = E_n^2 \quad (9.77) *$$

Além disso, do cap. 08, tem-se

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a} \frac{Z}{n^2} \quad (9.78)$$

e,

$$\langle V^2 \rangle = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Z^2 \frac{1}{a^2} \frac{2}{n^3(2l+1)} \quad (9.79)$$

ou, como $e^2/4\pi\epsilon_0 = \alpha \hbar c$ e, $a = \hbar / Z\alpha mc$, de acordo com as eqs. (9.58) e (9.63),

$$\langle V \rangle = -\alpha \hbar c \frac{Z\alpha mc}{\hbar} \frac{Z}{n^2} = -\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{n^2} \quad (9.80) *$$

e,

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \alpha^2 \hbar^2 c^2 Z^2 \left(\frac{Z^2 \alpha^2 m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \frac{2}{n^3(2l+1)} \\ &= 2 \frac{Z^4 \alpha^4 m^2 c^4}{n^3(2l+1)} \quad (9.81) * \end{aligned}$$

A energia de um átomo monoelétrico num nível n , é dada pela fórmula de Bohr,

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2 \quad (9.82) *$$

onde usou-se a relação $E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$, dada na eq. (9.65).

Substituindo-se as eqs. (9.80), (9.81) e (9.82) na eq. (9.74), resulta

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left[\frac{Z^4 \alpha^4 mc^4}{4n^4} - 2 \left(-\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{2n^2} \right) \left(-\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{n^2} \right) + 2 \frac{Z^4 \alpha^4 mc^4}{n^3(2l+1)} \right]$$

ou,

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{n^3} \left(\frac{1}{8n} - \frac{1}{2n} + \frac{1}{2l+1} \right)$$

ou ainda,

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{n^3} \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \quad (9.83)$$

Em termos da energia de Rydberg $E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$, tem-se

$$\langle K_{rel} \rangle = -2 \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \alpha^2 E_0 \quad (9.84) *$$

Pode-se determinar o desdobramento da estrutura fina total na energia para qualquer estado $l \neq 0$, pela adição da contribuição spin-órbita, dada pela eq. (9.66), com a contribuição relativística, dada pela eq. (9.84). Fazendo-se este procedimento, tem-se

$$\langle V_{SL} \rangle + \langle K_{rel} \rangle = \frac{Z^4}{n^3} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} - 2 \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \right] \alpha^2 E_0$$

ou, após uma cuidadosa manipulação matemática

$$\langle V_{SL} \rangle + \langle K_{rel} \rangle = - \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \alpha^2 E_0 \quad (9.85)$$

O estado $l=0$ requer uma manipulação especial. No entanto, as correções relativísticas desses estados ocorrem de uma forma que dá a mesma conclusão final representada pela eq. (9.85). Pode-se então adicionar a energia de Bohr E_n para obter a fórmula final para a energia em qualquer estado de um átomo mono-elétrico:

$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (9.86)$$

O diagrama de níveis correspondentes é mostrado na Fig. 9.14.

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

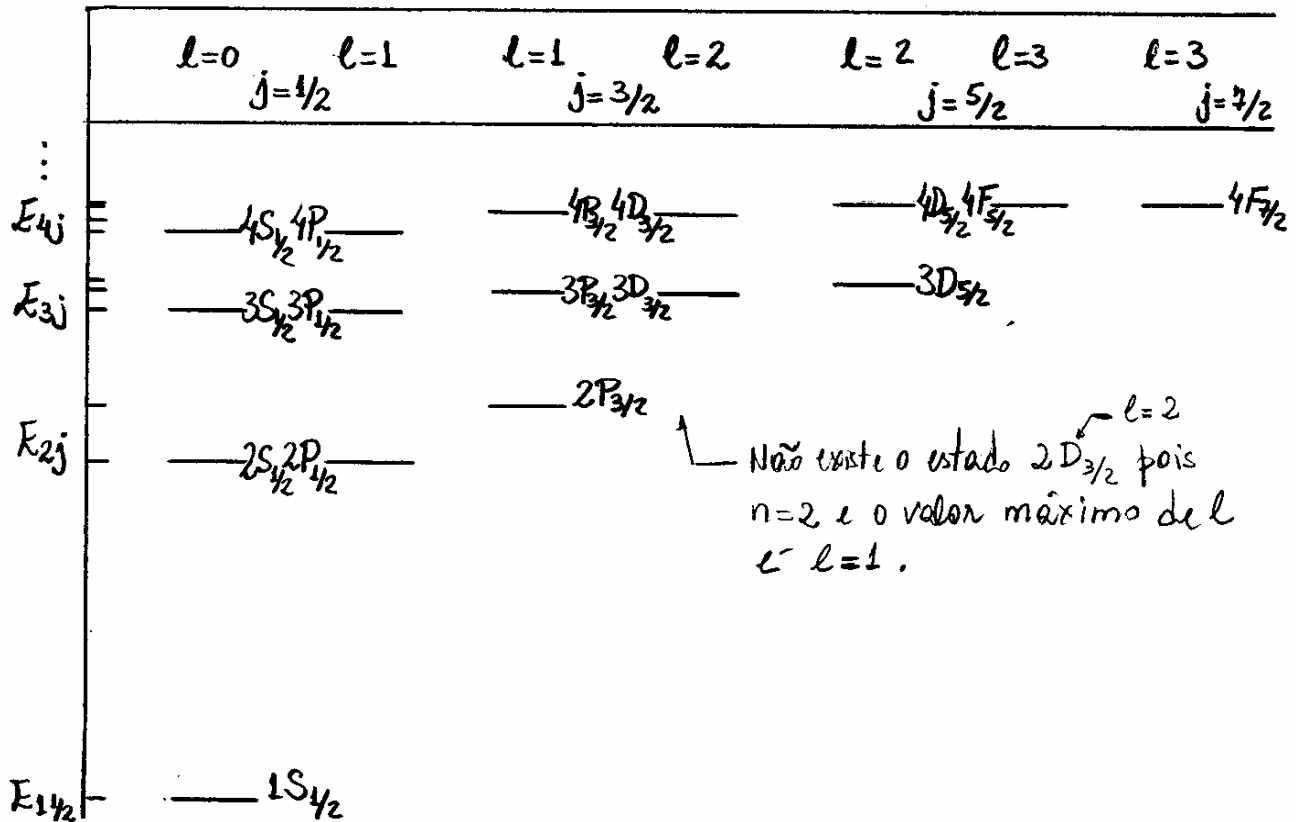


Fig. 9.14 - Níveis de energia E_{nj} para átomos mono-elétrônicos.

Ampliou-se os pequenos efeitos da estrutura fina para que se possa perceber a emergência de par de estados degenerados. Observa-se que as energias dos estados nL_j dependem dos valores de n e j , mas não do valor de l . A degenerescência resultante aparece como par de estados $(2S_{1/2}, 2P_{1/2})$, $(3S_{1/2}, 3P_{1/2})$, ..., onde cada par tem uma certa energia para cada valor de n e j , com diferentes valores de l . Assim, observa-se que algumas degenerescências foram removidas com o refinamento da teoria. Nota-se agora a presença de 2, e não mais $2n^2$, degenerescência para cada valor de n .

Quando se compara a eq. (9.86), resultado natural da teoria quântica de Dirac, com a eq. (4.84) do modelo de Sommerfeld, nota-se que são essencialmente os mesmos, pois tanto $j+1/2$ quanto n , são inteiros que variam de 1 a n . Como o modelo de Sommerfeld baseia-se no modelo atômico de Bohr, trata-se de uma aproximação grosseira das evidências físicas. Por outro lado, a teoria de Dirac corresponde a uma compressão refinada da realidade física. A espantosa coincidência entre essas teorias se deve a erros introduzidos no modelo de Sommerfeld se cancelarem no caso do átomo de hidrogênio. Tais erros são, a não inclusão da interação spin-órbita, e a utilização de uma teoria clássica para calcular a variação da energia devido a dependência da massa relativística com a velocidade.

A única diferença entre os resultados entre as duas teorias é que, ao contrário do modelo de Sommerfeld, o modelo de Dirac prevê a existência de uma degenerescência para a maioria dos níveis de energia. Como, em geral, existem dois valores de l para o mesmo valor de j , a teoria de Dirac prevê que a maioria dos níveis são duplos. Este resultado foi verificado experimentalmente em 1947 por Lamb.

Exemplo 9.4 - Exemplo do Mullin.

Determine a ordem de grandeza do desvio no comprimento de onda, devido a estrutura fina, na transição ($2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}$) na série de Lyman para o átomo de hidrogênio.

Assumindo $Z=1$ na eq. (9.86), obtêm-se

$$E(2P_{3/2}) = E_2 - \frac{\alpha^2 E_0}{8} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{8} \right) = E_2 - \frac{\alpha^2 E_0}{64}$$

$$E(1S_{1/2}) = E_1 - \alpha^2 E_0 \left(1 - \frac{3}{4} \right) = E_1 - \frac{\alpha^2 E_0}{4}$$

A energia de transição, será

$$E(2P_{3/2}) - E(1S_{1/2}) = E_2 - E_1 - \alpha^2 E_0 \left(\frac{1}{64} - \frac{1}{4} \right) = \Delta E + \frac{15\alpha^2 E_0}{64}$$

onde,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$$

denota a diferença na energia de Bohr. O comprimento de onda correspondente, será

$$\begin{aligned} \lambda(2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}) &= \frac{hc}{E(2P_{3/2}) - E(1S_{1/2})} = \frac{hc}{\Delta E \left(1 + \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right)} \\ &= \frac{hc}{\Delta E} \left(1 + \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right)^{-1} \approx \frac{hc}{\Delta E} \left(1 - \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right) \end{aligned}$$

onde, usou-se o fato que $\alpha^2 \ll 1$, e que

$$(1+\xi)^n = 1 + n\xi + \frac{n(n-1)}{2!} \xi^2 + \dots \approx 1 + n\xi$$

para $\xi \ll 1$. Deve-se reconhecer o fator $hc/\Delta E$ como o comprimento de onda na série de Lyman do modelo de Bohr:

$$\frac{hc}{\Delta E} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{10,2 \text{ eV}} = 122 \text{ nm}$$

Assim, o segundo termo é responsável pelo desvio no comprimento de onda devido a estrutura fina, isto é

$$\frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \frac{hc}{\Delta E} = \frac{15}{64} \left(\frac{1}{137}\right)^2 \cdot \frac{13,6}{10,2} (122 \text{ nm}) = 2,02 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

Conclui-se que o comprimento de onda deve ser medido por um equipamento que resolva variações da ordem de 10^{-3} nm , para que se possa perceber a estrutura fina nos átomos mono-elétrônicos.

9.7 - Efeito Zeeman

9.7.1 - Introdução

O desdobramento de linhas espectrais de átomos por ação de campos magnético externos foi investigado sem sucesso por Faraday, previsto por Lorentz a partir de teorias clássicas e observado pela primeira vez por Zeeman que, por uma razão, ficou conhecido como Efeito Zeeman.

De acordo com a teoria quântica, a mudança da frequência associada a uma linha espectral, indica que houve uma variação do nível de energia de um dos estados, ou de ambos, envolvidas na transição.

As transições entre estados estão associados a elétrons opticamente ativos, geralmente, elétrons da última camada do átomo. Como se verá no próximo capítulo, quando mais de um elétron estão envolvidos na transição, os estados atômicos serão construídos a partir do spin total desses elétrons. Como os spins de cada elétron podem ser $\pm 1/2$, o spin total poderá assumir valores inteiro, semi-inteiro ou nulo.

Nos casos em que o spin total é nulo, o efeito Zeeman pode ser explicado por uma teoria clássica proposta por Lorentz. No entanto, nos casos em que o spin total é diferente de zero, não foi possível dar nem mesmo uma explicação qualitativa antes do desenvolvimento da teoria quântica e da introdução do spin do elétron.

Por uma razão, puramente histórica, o primeiro caso ficou conhecido como efeito Zeeman normal, e o segundo como efeito Zeeman anômalo.

9.7.2 - Efeito Zeeman Normal

No caso de estados em que o spin total dos elétrons é nulo ($\vec{S}=0$), o momento angular total \vec{J} é igual ao momento angular orbital \vec{L} .

Nesse caso, os deslocamentos de níveis de energia devido a campos magnéticos externos, estão associados somente aos momentos de dipolo magnético orbital dos elétrons opticamente ativos.

Se $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético orbital total do átomo, os níveis de energia devem variar de uma quantidade, dada por:

$$\langle V_M \rangle = \langle -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} \rangle = -\langle \mu_{Lz} \rangle B \quad (9.87)$$

onde B é o módulo de \vec{B} na direção do eixo z .

Como $\langle \mu_{Lz} \rangle = -m_L g_L \mu_B$, então

$$\langle V_M \rangle = m_L g_L \mu_B B \quad (9.88)$$

ou,

$$\langle V_M \rangle = m_L \delta E_M \quad (9.89)$$

onde,

$$\delta E_M = g_L \mu_B B = \frac{e\hbar}{2m_e} B \quad (9.90)$$

Com $g_L = 1$ e $\mu_B = e\hbar/2m_e$, é o intervalo de energia entre valores consecutivos de m_L .

Como m_L pode assumir $2l+1$ valores distintos, então cada nível de energia é desdobrado em $2l+1$ subníveis. A Fig. 9.14 mostra o desdobramento dos níveis de energia no caso de uma transição de um estado inicial $l=2$ para um estado final $l=1$. A regra de seleção $\Delta m_L = 0$ ou ± 1 , limita as transições nas nove linhas mostradas.

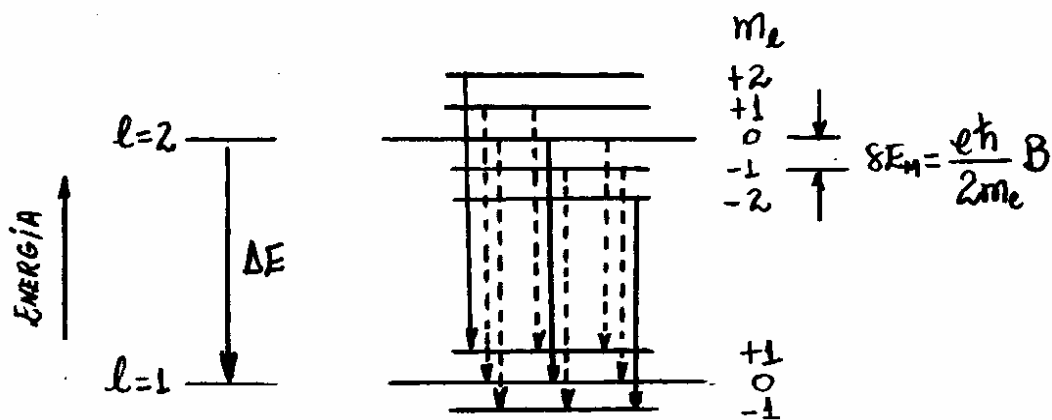


Fig. 9.14 - Desdobramento de níveis de energia devido a um campo magnético \vec{B} para uma transição de $l=2$ para $l=1$.

Como os desdobramentos do estado inicial e do estado final são os mesmos, não é difícil perceber que sempre devem existir somente três diferentes energias de transição, independentemente dos valores de l no estado inicial e final, dados por

$$\Delta E + 8E_M, \Delta E, \Delta E - 8E_M$$

e que correspondem às transições com $\Delta m_l = +1, 0, -1$, respectivamente, indicadas por setas contínuas na Fig. 9.14.

O espectro de frequências ν associado a tais linhas são, respectivamente

$$(\Delta E + 8E_M)/h, \Delta E/h, (\Delta E - 8E_M)/h \quad (9.91)$$

o que implica num deslocamento em frequência, para ambas as lados da transição, sem campo magnético $\Delta E/h$, por uma quantidade

$$\delta\nu = \frac{\delta E_M}{h} = \frac{e\hbar}{2m_e h} B = \frac{eB}{4\pi m_e} \quad (9.92)$$

Quando a frequência ν é reduzida de $\Delta E/h$ para $(\Delta E - \delta E_M)/h$, como se vê no terceiro termo em (9.91), o comprimento de onda $\lambda = hc/\Delta E$ é aumentado, para

$$\lambda + \delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E - \delta E_M}$$

ou, assumindo-se $\Delta E \gg \delta E_M$

$$\lambda + \delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \left(\frac{1}{1 - \delta E_M/\Delta E} \right) = \frac{hc}{\Delta E} \left(1 - \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)^{-1} \approx \frac{hc}{\Delta E} \left(1 + \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)$$

ou ainda

$$\lambda + \delta\lambda \approx \lambda \left(1 + \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)$$

e, portanto

$$\delta\lambda = \lambda \frac{\delta E_M}{\Delta E} \quad (9.93)$$

Exemplo 9.5

Encontre o desvio $\delta\lambda$ no comprimento de onda λ , para uma linha da série de Balmer, de energia de transição $\Delta E = 1,89 \text{ eV}$, em um átomo monoelétrônico, devido ao efeito Zeeman normal relacionado a um campo magnético $B = 1 \text{ T}$.

O comprimento de onda λ associado a energia $\Delta E = 1,89 \text{ eV}$, é

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 651,1 \text{ nm}$$

Da eq. (9.90), tem-se

$$\delta E_n = \mu_B B = (5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/G})(10^4 \text{ G}) = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

Assim, a eq. (9.93) fornece

$$\delta\lambda = \lambda \frac{\delta E_M}{\Delta E} = (651,1 \text{ nm}) \frac{5,788 \times 10^{-5}}{1,89} = 0,0201 \text{ nm}$$

que é um valor muito pequeno quando se compara com o comprimento de onda λ do fóton emitido sem o campo magnético.

9.7.3 - Efeito Zeeman Anômalo - FACULTATIVO.

Como já se mencionou, o efeito Zeeman anômalo ocorre quando o spin de um dos estados, ou de ambos, envolvidos na transição é diferente de zero. Nessas casos, o momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (9.94)$$

e o momento de dipolo magnético total

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_L \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} - g_S \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

devem ser consideradas na interação atômica. Como $g_L = 1$ e $g_S = 2$, então

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (9.95)$$

Aqui, a eq. (9.87)

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B \quad (9.96)$$

pode ser aplicada para dois casos distintos:

Um caso geral, onde o campo magnético $\vec{B} \lesssim \vec{B}_{int}$, com \vec{B}_{int} sendo o campo magnético interno associado à interação fina spin-órbita e, outro, onde $\vec{B} \gg \vec{B}_{int}$.

No caso onde $\vec{B} \ll \vec{B}_{int}$, o acoplamento spin-órbita ($\vec{S} \cdot \vec{L}$) entre os vetores \vec{S} e \vec{L} impede que as precessões de Larmor em torno de \vec{B} dos vetores momentos de dipolo magnéticos $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ sejam independentes. Nesse caso, as interações magnéticas devem ser baseadas nos estados do átomo, definidos por j e m_j como bons números quânticos.

A Fig. 9.15 mostra representações vetoriais das grandezas \vec{J} e $\vec{\mu}$, dados nas eqs. (9.94) e (9.95).

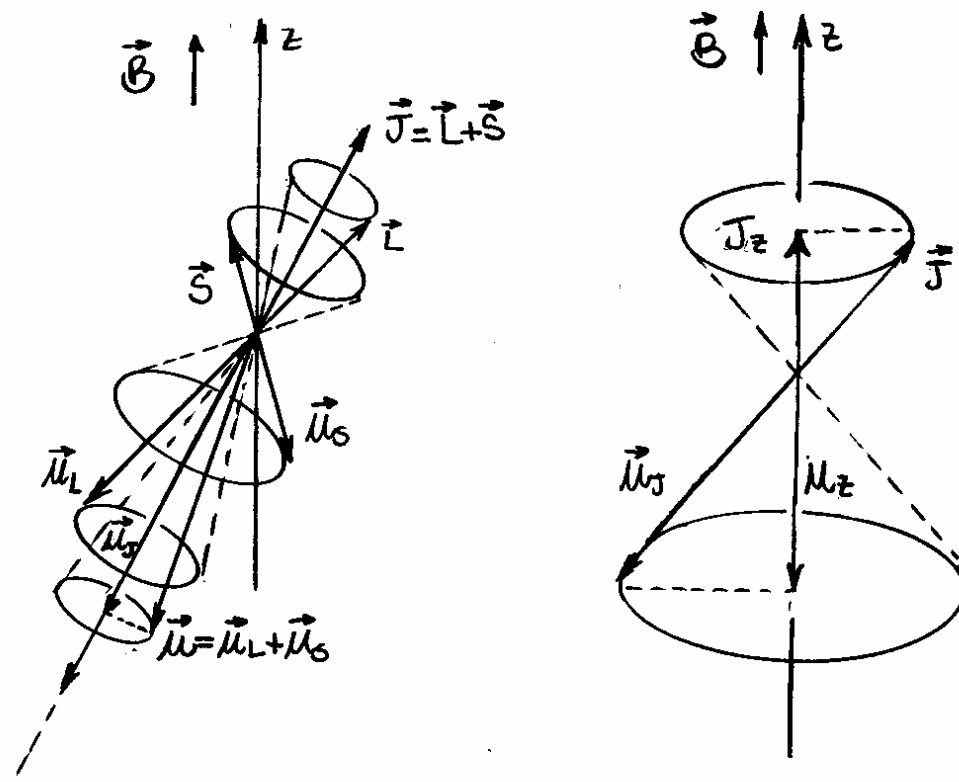


Fig. 9.15 - Representação vetorial para $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$.

A componente μ_J de $\vec{\mu}$ na direção de \vec{J} , pode ser calculada multiplicando-se μ pelo co-seno do ângulo entre $\vec{\mu}$ e \vec{J} , isto é

$$\mu_J = \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{J}) = \mu \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{\mu J} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{J}$$

ou

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar J} (L^2 + 2S^2 + 3\vec{S} \cdot \vec{L})$$

ou ainda, como $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} \left[L^2 + 2S^2 + \frac{3}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \right] = -\frac{\mu_B}{2\hbar J} (3J^2 + S^2 - L^2) \quad (9.97)$$

Como $\vec{\mu}$ precessiona muito rapidamente em torno de \vec{J} do que em torno de \vec{B} , a projeção μ_z de $\vec{\mu}$ na direção de \vec{B} é, em média, igual a projeção de um vetor $\vec{\mu}_J$, de módulo μ_J , na direção de \vec{B} , isto é

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \langle \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \rangle = \langle \mu_J \cos(\vec{J}, \vec{B}) \rangle \\ &= \left\langle \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{JB} \right\rangle = \left\langle \mu_J \frac{J_z B}{JB} \right\rangle = \left\langle \mu_J \frac{J_z}{J} \right\rangle \end{aligned}$$

ou, da eq. (9.97)

$$\langle \mu_z J^2 \rangle = -\frac{\mu_B}{2\hbar} \langle J_z (3J^2 + S^2 - L^2) \rangle \quad (9.98)$$

Os dois lados dessa equação podem ser calculadas para um nível nLj , onde os autovalores são especificados para observáveis J^2 , L^2 e S^2 . Tais propriedades de autovalores permitem resolver a eq. (9.98), como

$$\hbar^2 j(j+1) \langle \mu_z \rangle = \hbar^2 [3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)] \langle J_z \rangle$$

ou

$$\langle \mu_z \rangle = - \frac{\mu_B}{2\hbar} \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \langle J_z \rangle$$

ou ainda

$$\langle \mu_z \rangle = -g \mu_B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar} \quad (9.99)$$

onde

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (9.100)$$

é denominado de fator g de Landé, em homenagem a A. Landé, um dos pioneiros da velha teoria quântica. Deve-se observar, que

$$g = 1 = g_L \quad \text{para } s=0 \text{ e } j=l$$

e,

$$g = 2 = g_s \quad \text{para } l=0 \text{ e } j=s$$

Assim, o fator g de Landé é uma espécie de fator g variável que determina a razão entre o momento de dipolo magnético total $\langle \mu_z \rangle$ e o momento angular total $\langle J_z \rangle$ em estados onde \vec{J} é parcialmente de spin \vec{S} e parcialmente angular \vec{L} .

Das eqs. (9.96) e (9.99), o desdobramento da energia resultante do efeito Zeeman anômalo, é

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B = g \mu_B B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar}$$

ou, como $\langle J_z \rangle = \hbar m_j$

$$\langle V_M \rangle = g \mu_B B m_j \quad (9.102)$$

que tem uma estrutura similar a eq. (9.88) relacionada ao desdobramento da energia resultante do efeito Zeeman normal. A eq. (9.102) mostra que, num campo magnético \vec{B} , cada nível de energia $n l j$ se desdobrará em $2j+1$ componentes, um para cada valor de m_j . A magnitude do desdobramento será diferente para níveis com diferentes fator g de Landé.

No caso em que $\vec{B} \gg \vec{B}_{int}$, pode-se desprezar o acoplamento $(\vec{S} \cdot \vec{L})$ entre os vetores \vec{S} e \vec{L} , tal que os momentos de dipolo magnético $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ executem precessão de Larmor independentes em torno de \vec{B} . Assim, as interações magnéticas podem ser baseadas nos estados dos átomos definidos por m_L e m_S como bons números quânticos. Usa-se então a função de onda Ψ_{n, m_L, m_S} , para obter os valores esperados:

$$\langle L_z \rangle = \hbar m_l \quad \text{e} \quad \langle S_z \rangle = \hbar m_s$$

Combinando-se a eq. (9.95) com a eq. (9.96), obtêm-se

$$\langle V_M \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z + 2S_z \rangle B = \mu_B B (m_l + 2m_s) \quad (9.103)$$

Neste caso, o desdobramento é semelhante ao que ocorre no efeito Zeeman normal e apenas três linhas são observadas. Este comportamento em campos magnéticos elevados é conhecido como efeito Paschen-Back em homenagem a seus descobridores, F. Paschen e E. Back.

A Fig. 9.16 mostra os desdobramentos dos níveis de energia produzidos por um campo magnético \vec{B} no caso dos níveis $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ e $^2S_{1/2}$ do sódio, mostrando o efeito Zeeman anômalo para $\vec{B} \ll \vec{B}_{int.}$ e, para $\vec{B} \gg \vec{B}_{int.}$, onde observa-se o efeito Paschen-Back. Nesse caso, o campo \vec{B} é tão intenso que o desdobramento Zeeman é maior que o desdobramento associado a interação spin-órbita e, apenas três linhas espectrais são observadas, como no efeito Zeeman normal. Cada uma das linhas observadas é na realidade um dubleto constituído por duas linhas muito próximas.

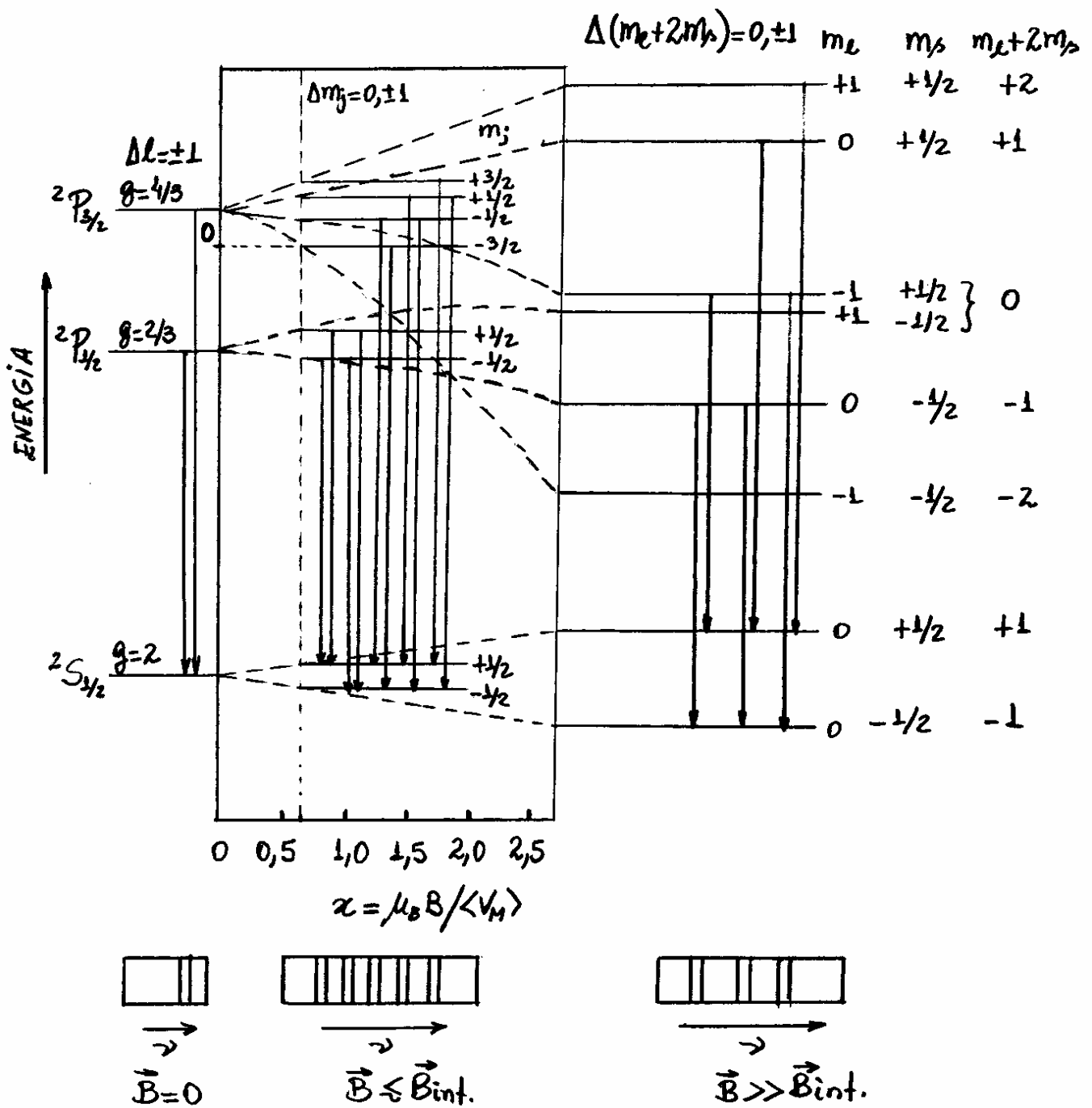


Fig. 9.16 - Desdobramentos dos nívéis de energia produzidos por um campo magnético \vec{B} no caso dos nívéis $2P_{3/2}$, $2P_{1/2}$ e $2S_{1/2}$ do sódio, mostrando o efeito Zeeman anômalo para $\vec{B} \leq \vec{B}_{int.}$ e, para $\vec{B} \gg \vec{B}_{int.}$, onde observa-se o efeito Paschen-Back.

Exemplo 9.6

Os campos magnéticos do sol e das estrelas podem ser estimados medindo-se o desdobramento Zeeman das linhas espectrais. Suponha que a linha D_2 do sódio de comprimento de onda $589,8 \text{ nm}$, emitida na transição $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, numa certa região do disco solar, apresente um desdobramento em quatro componentes por causa do efeito Zeeman anômalo, como mostrado na Fig. 9.16. Qual é a intensidade do campo magnético solar nesta região se a diferença entre a linha de maior comprimento de onda e a linha de menor comprimento de onda é $0,022 \text{ nm}$?

O fator g de Landé para o nível $3^2P_{3/2}$, é

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 1(1+1)}{2(\frac{1}{2})(\frac{1}{2}+1)} = 2/3$$

e para o nível $3^2S_{1/2}$, é

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 0}{2(\frac{1}{2})(\frac{1}{2}+1)} = 2$$

Os desdobramentos dos níveis de energia podem ser calculados a partir da eq. (9.102):

Para o nível $3^2P_{4/2}$, tem-se

$$\begin{aligned}\langle V_M \rangle &= g \mu_B B m_j = (2/3)(5,79 \times 10^{-9} \text{ eV/Gauss}) B (\pm 1/2) \\ &= \pm 1,93 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}\end{aligned}$$

e, para o nível $3^2S_{4/2}$, tem-se

$$\langle V_M \rangle = 2(5,79 \times 10^{-9} \text{ eV/Gauss}) B (\pm 1/2) = \pm 5,79 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

O desdobramento da linha de maior comprimento de onda, é

$$-1,93 \times 10^{-9} B - 5,79 \times 10^{-9} B = -7,72 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

e o de menor comprimento de onda, é

$$1,93 \times 10^{-9} B + 5,79 \times 10^{-9} B = 7,72 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

A diferença de energia δE entre os dois fótons, é

$$\delta E = -1,54 \times 10^{-8} B \text{ (eV)}$$

Como $\lambda = h\nu = hc/E$, então

$$d\lambda/dE = -hcE^{-2}$$

ou,

$$\delta\lambda \approx -\frac{hc\delta E}{E^2} \quad (9.104)$$

ou ainda, como $\delta\lambda = 0,022 \text{ nm}$

$$\begin{aligned}\delta E &= -(0,022 \text{ nm}) \left(\frac{E^2}{hc} \right) = -1,54 \times 10^{-8} \text{ B (eV)} \\ &= -1,54 \times 10^{-8} \text{ B} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ (J)} = -2,464 \times 10^{-27} \text{ B (J)}\end{aligned}$$

Assim, como $E = hc/\lambda = hc/589,9 \text{ nm}$, a eq. (9.104) resulta

$$\delta\lambda \left[\frac{hc}{589,9 \times 10^{-9} \text{ m}} \right]^2 = hc(2,464 \times 10^{-27} \text{ B}) \text{ (J)}$$

ou, como $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$B = 0,51 \text{ T} = 5100 \text{ Gauss}$$

Para comparação, o campo magnético da terra é da ordem de 0,5 Gauss.

9.8 - Estrutura Hiperfina - FACULTATIVO.

Assim como o elétron, o próton é uma partícula de spin $\frac{1}{2}$ que possui um momento de dipolo magnético próprio. Assim, todos os núcleos atômicos possuem um spin resultante e são dotados de uma magnetização intrínseca que, por sua vez, promove uma interação Zeeman fraca com o momento de dipolo magnético do elétron. Essa interação adicional no interior do átomo, identificada por um acoplamento entre o spin nuclear e o spin eletrônico, é denominada de interação hiperfina.

Tal interação é detectada observando-se desdobramentos de níveis de energia atômicos, que são ordens de grandezas menores do que os desdobramentos spin-órbita associadas à estrutura fina dos átomos.

A descrição do acoplamento spin-spin é o primeiro passo que se deve tomar para a construção da estrutura hiperfina.

Os núcleos, formados por um determinado número de prótons, tem um spin nuclear representado por um momento angular \vec{I} , cujos estados são identificadas por um número quântico de spin nuclear i , com

$$i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (9.105)$$

tal que

$$I = \sqrt{i(i+1)} \hbar \quad (9.106)$$

A exemplo da eq. (9.30), $\vec{\mu}_S = -g_S e/2m_e \vec{S} = -g_S \mu_B \vec{S}/\hbar$, com $\mu_B = e\hbar/2m_e$, para o momento de dipolo magnético devido ao spin do elétron, existe-se uma expressão análoga para o momento de dipolo magnético devido ao spin nuclear:

$$\vec{\mu}_I = +g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (9.107)$$

onde

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B \quad (9.108)$$

é denominado magneton nuclear, e g_I é o fator g nuclear. Para o caso especial em que $\vec{\alpha} = 1$ e $i = 1/2$, tem-se

$$g_{1/2} = 2,792847386 \quad (9.109)$$

para o valor experimental do fator g do próton.

A interação spin-spin envolve um acoplamento entre os momentos de dipolo magnéticos de spin do elétron e do núcleo.

Tal acoplamento pode ser obtido a partir do campo magnético \vec{B} gerado pelo momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}_I$ numa posição radial r , dado por

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\nabla} \times \left(\vec{\mu}_I \times \vec{\nabla} \frac{1}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \vec{\nabla} \times \left(\vec{\mu}_I \times \vec{\nabla} \frac{1}{r} \right)$$

onde adotou-se $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$. Utilizando-se a identidade vetorial

$$\vec{\nabla} \times (\vec{C} \times \vec{\nabla} f) = \vec{C} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} f) - \vec{\nabla} (\vec{C} \cdot \vec{\nabla} f)$$

onde \vec{C} é um vetor constante e f uma função escalar, pode-se mostrar que a equação anterior, torna-se

$$\vec{B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - \vec{\nabla} (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right] \quad (9.110)$$

A interação desse campo magnético com o spin do elétron de momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_s$, é dado por

$$V_{ss} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - (\vec{\mu}_s \cdot \vec{\nabla}) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right]$$

ou

$$V_{ss} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left\{ \frac{2}{3} \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} + \left[\frac{1}{3} \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - (\vec{\mu}_s \cdot \vec{\nabla}) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right] \right\} \quad (9.111)$$

Pode-se mostrar que o valor esperado de V_{ss} em qualquer estado no qual $l=0$, torna-se

$$\langle V_{ss} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \langle \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_l \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle \quad (9.112)$$

ou, como

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -g_s \left(\frac{e}{2m_e} \right) \vec{S}$$

e

$$\vec{\mu}_l = g_l \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} = g_l \frac{m_e}{M_p} \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I} = g_l \frac{m_e}{M_p} \left(\frac{e}{2m_e} \right) \vec{I}$$

$$\langle V_{ss} \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} g_s g_l \left(\frac{e}{2m_e} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle \quad (9.113)$$

O tratamento de $\vec{S} \cdot \vec{I}$ na expressão para $\langle V_{ss} \rangle$ é similar ao método aplicado a $\vec{S} \cdot \vec{L}$ no problema do acoplamento spin-órbita.

O vetor $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$ é denominado de momento angular atômico "grand total" em que, para casos particulares de estados $l=0$, torna-se

$$\vec{F} = \vec{S} + \vec{I} \quad (9.114)$$

Usando-se então a relação

$$F^2 = S^2 + I^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{I}$$

na eq. (9.113), o fato que

$$\langle F^2 - S^2 - I^2 \rangle = [f(f+1) - 3/4 - i(i+1)] \hbar$$

obtem-se

$$\langle V_{SS} \rangle = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{g_S g_I}{3} \left(\frac{\hbar}{2m_e} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} [f(f+1) - 3/4 - i(i+1)] \left\langle \frac{\nabla^2 1}{r} \right\rangle \quad (9.115)$$

Associados ao momento angular "grand total" \vec{F} , define-se então números quânticos f , tal que

$$F = \sqrt{f(f+1)} \hbar \quad (9.116)$$

Os estados da estrutura hiperfina podem assim serem especificados por um número quântico principal n , um número quântico orbital $l=0$, e um número quântico de momento angular total $j=s=1/2$, tal que, da eq. (9.114)

$$f = i + 1/2 \text{ ou } i - 1/2 \quad (9.117)$$

Esses dois valores de f referem-se a dois diferentes estados do átomo de diferentes energias, desdobrados por um pequeno efeito da interação hiperfina.

Tais desdobramentos estão presentes em todos os níveis de energia $nS_{1/2}$ e, são particularmente importantes no nível fundamental $1S_{1/2}$ do átomo de hidrogênio.

Os valores de $\langle V_{ss} \rangle$ dependem ainda do cálculo de $\langle \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle$. Para estados nos quais $l=0$, as autofunções espaciais $\psi(r)$, são dadas por

$$\psi(r) = \frac{R_{n0}(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

Nas vizinhanças da origem ($r=0$), tem-se

$$\langle \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \psi^* \nabla^2 \frac{1}{r} \psi d\tau = \int_{r=0}^{\infty} \psi^* \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) \psi 4\pi r^2 dr$$

$$= 4\pi |\psi(0)|^2 \int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) dr$$

$$= |R_{n0}(0)|^2 \left(r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) \Big|_{r=0} = -|R_{n0}(0)|^2 \quad (9.118)$$

Assim, a eq. (9.115) pode ser reescrita, como

$$\langle V_{ss} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{g_s g_l}{3} \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} \left[j(j+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) \right] |R_{n0}(0)|^2 \quad (9.119)$$

Para o caso particular do estado fundamental ($n=1$) de átomos monoelétrônicos, tem-se

$$|R_{10}(0)|^2 = \frac{4}{a^3} = 4 \left(\frac{Z\alpha m_e c}{\hbar} \right)^3$$

uma vez que o raio de Bohr é dado em termos da constante de estrutura fina α , por $a = \hbar / Z\alpha m_e c$. Substituindo-se esta equação na eq. (9.119) e, adotando-se a identidade $e^2 / 4\pi\epsilon_0 = \alpha \hbar c$, obtém-se

$$\langle V_{ss} \rangle = Z^3 \alpha^4 \frac{g_s g_I}{3} \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \left[f(f+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) \right] \quad (9.120)$$

O desdobramento de energias hiperfinas depende dos valores do número quântico "grand total" f . As duas possibilidades para o termo entre colchetes na eq. (9.120), são

$$f(f+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) = \begin{cases} i & \text{para } f = i + 1/2 \\ -i - 1 & \text{para } f = i - 1/2 \end{cases}$$

A diferença em energia entre os dois estados determina o desdobramento hiperfino:

$$\delta E_{hf} = Z^3 \alpha^4 \frac{g_s g_I}{3} \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 (2i+1) \quad (9.121) \quad *$$

Pode-se comparar o fator $\alpha^4 (m_e/M_p) m_e c^2$ com o análogo $\alpha^4 m_e c^2$ na eq. (9.85), com $E_0 = 1/2 \alpha^2 m_e c^2$, para o desdobramento da estrutura fina, e concluir que este é três ordens de grandeza maior do que o desdobramento da estrutura hiperfina.

O nível fundamental $1S_{1/2}$ do hidrogênio tem número quântico de spin nuclear $i = 1/2$, uma vez que este está associado a um único próton. Nesse caso, os estados hiperfinos correspondentes são $f = i \pm 1/2 = 1, 0$ e, de acordo com a eq. (9.121), o desdobramento hiperfino, e

$$\delta E_{hf} = \frac{2}{3} \alpha^4 g_s g_p \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \quad \text{p/ } i = 1/2 \quad (9.122) *$$

ou, em termos de frequência

$$\nu_{hf} = \frac{\delta E_{hf}}{h} \approx 1,42 \text{ GHz} \quad (9.123) *$$

Correspondente a um comprimento de onda $\lambda \approx 21 \text{ cm}$. Transições como essa tem sido observadas em átomos de hidrogênio e são atribuídas à estrutura hiperfina.

Lista de Exercícios

- 1- Por que o torque que atua sobre um dipolo magnético num campo magnético faz o dipolo precessionar em torno do campo em vez de alinhá-lo ao campo?
- 2- Exatamente porque se concluiu que os números quânticos de spin são semi inteiros?
- 3- Por que a equação de Schrödinger, na forma que se considerou, não previu o spin do elétron?
- 4- Qual é a diferença entre o efeito Zeeman normal e o efeito Zeeman anômalo?
- 5- O que é o efeito Paschen – Bach no efeito Zeeman anômalo?
- 6- Calcule o campo magnético produzido por um anel circular de corrente num ponto situado sobre o eixo de simetria do anel e longe deste. Calcule em seguida o campo magnético produzido no mesmo ponto por um dipolo formado a partir de dois monopolos magnéticos separados e situados no centro do anel e ao longo do eixo de simetria deste. Mostre que os campos são os mesmos se a corrente no anel e sua área estiverem relacionadas ao momento magnético do dipolo segundo a equação $\mu_L = iA$.
- 7- (a) Calcule a razão entre o momento de dipolo magnético orbital e o momento angular orbital, μ_l/L para um elétron que se move numa órbita elíptica do átomo de Bohr - Sommerfeld. (Sugestão: A área varrida pelo vetor de comprimento r , quando a coordenada angular aumenta de um incremento $d\theta$, vale $dA = r^2 d\theta/2$. Use $L = mr^2 d\theta/dt$ para calcular $d\theta$ em termos do incremento temporal dt e faça então a integração). (b) Compare o resultado com o obtido para uma órbita circular.
- 8- Determine o gradiente de campo de um ímã de Stern-Gerlach de 50 cm de comprimento que produzirá um separação de 1 mm na extremidade do ímã, entre as duas componentes de um feixe de átomos de prata emitidos com uma energia cinética típica de um forno a uma temperatura $T = 960^\circ\text{C}$. O momento de dipolo magnético da prata é devido a um único elétron $l = 0$, como no caso do hidrogênio.
- 9- (a) Explícite os valores possíveis de j e m_j , para os estados onde $l = 1$, e $s = 1/2$. (b) Desenhe os modelos vetoriais correspondentes. (c) Faça um desenho ilustrando os vetores momento angular para um estado típico. (d) Mostre também os vetores momento de dipolo magnético orbital e de spin e sua soma, e o vetor momento de dipolo magnético total. (e) O vetor momento de dipolo magnético total é antiparalelo ao vetor momento angular total?
- 10- Enuncie os valores possíveis de j e m_j para os estados onde $l = 3$, e $s = 1/2$.
- 11- Explique de forma simples porque um elétron num átomo de hidrogênio está submetido a um campo magnético?
- 12- Exatamente o que é uma interação spin-órbita? Como ele leva ao desdobramento de estrutura fina observada nas linhas espectrais do átomo

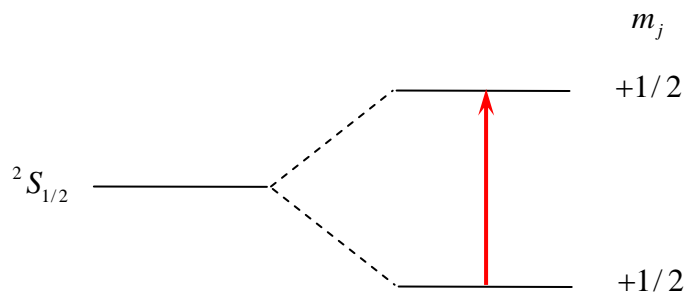
13- Quando se considera a interação spin - órbita, diz que m_l e m_s não são "bons números quânticos". Explique porque se usou essa terminologia e quais são os "bons números quânticos" apropriados para átomos monoelétrônicos.

14- Determine a energia de interação spin - órbita no estado $n=2$ e $l=1$ de um átomo muônico, definido no exemplo 4.9 do Eisberg.

15- Mostre que a correção relativística da energia cinética de uma partícula

$$K_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2, \text{ é da ordem de } \frac{v^2}{c^2} \text{ do termo clássico } \frac{p^2}{2m}.$$

16- A evidência mais fácil de interpretar quanto ao desdobramento dos níveis de energia atômicos num campo magnético externo é a **Ressonância de Spin Eletrônico**. Se átomos de ^{11}Na no estado fundamental forem colocados numa região contendo radiação eletromagnética de frequência ν e se um campo magnético de intensidade B for aplicado a essa região, haverá forte absorção de energia eletromagnética quando os fótons tiverem energia $h\nu$ idêntica à separação entre as duas componentes do desdobramento Zeeman do nível de energia do estado fundamental. A razão disso é que esses fótons podem induzir transições entre as componentes, indicadas na figura abaixo, e então são absorvidos. Numa experiência típica $\nu = 1,0 \times 10^{10} \text{ Hz}$.



Determine o valor de B para o qual a frequência definida pelo desdobramento Zeeman está em ressonância com essa frequência de microondas. (Sugestão: Note que trata-se de um efeito Zeeman anômalo em que é necessária determinar o **fator g de Landé**).