



CET188

Estrutura da Matéria

Prof. Rogério Monteiro

Introdução à Física Atômica

Aula A07

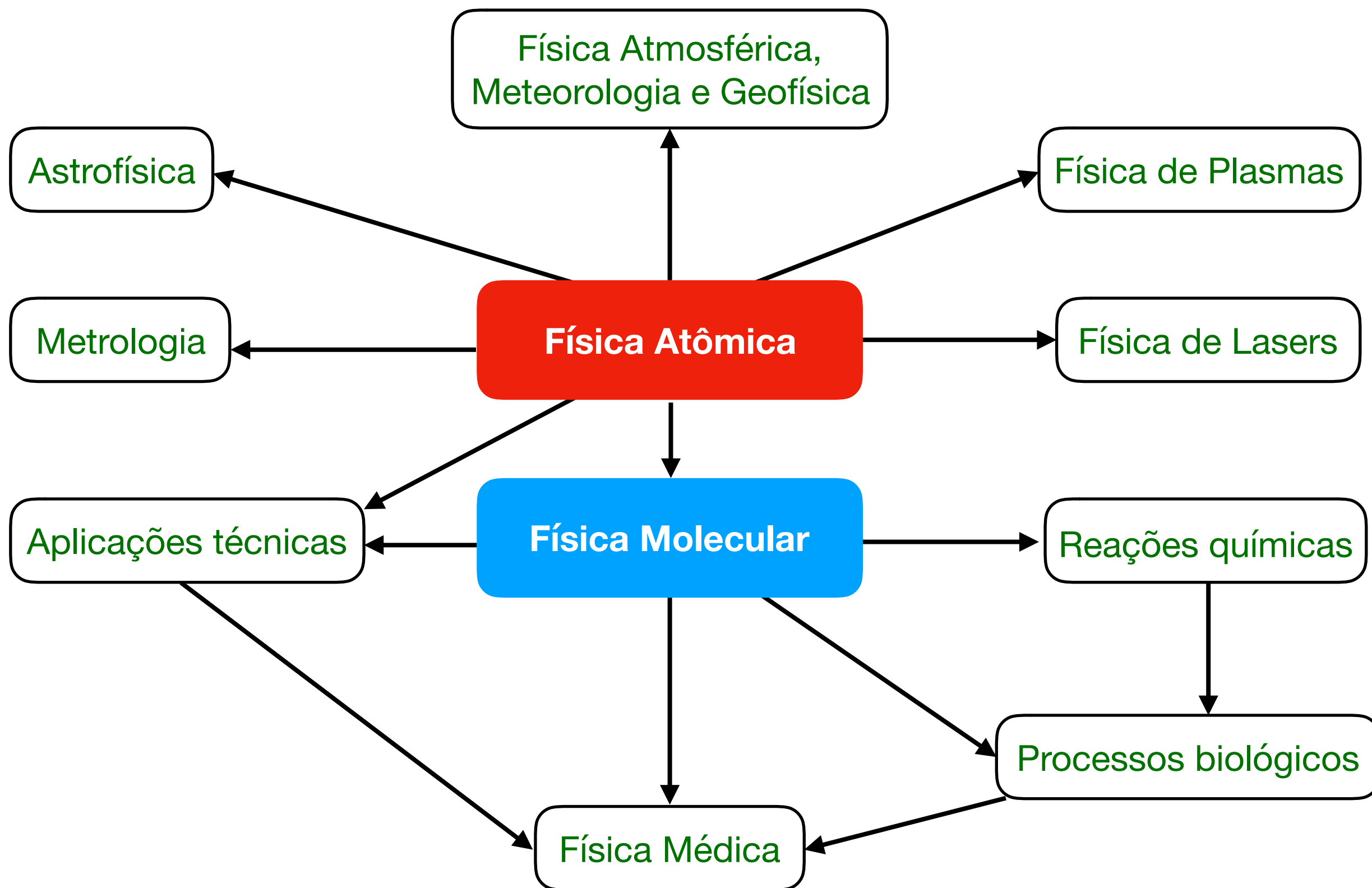
Tópicos da aula

- Aplicações.
- Átomos hidrogenóides.
- A estrutura fina do átomo de hidrogênio.
- A estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio.

Referências

- Demtröder, W. Atoms, molecules and photons. 2006. Springer.
- Eisberg, R., Resnick, R. Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos. núcleos e partículas. Editora Campus. 1979.

Aplicações da Física Atômica e Molecular

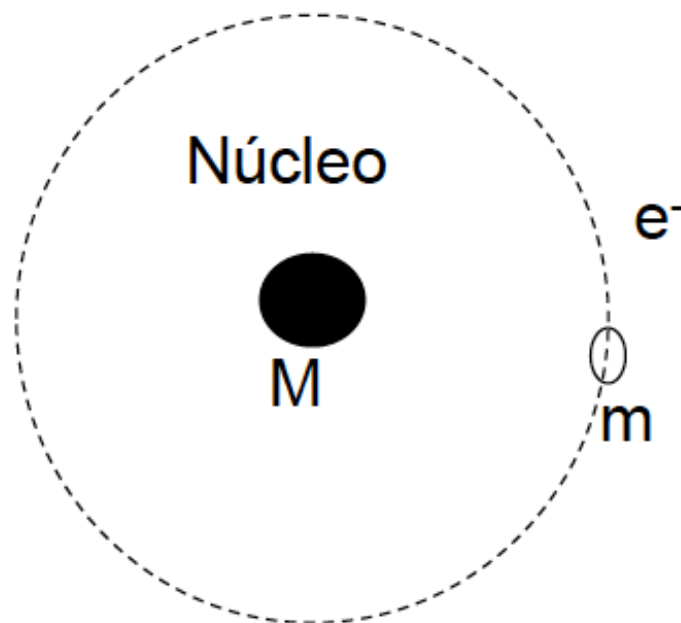


Átomos hidrogenóides

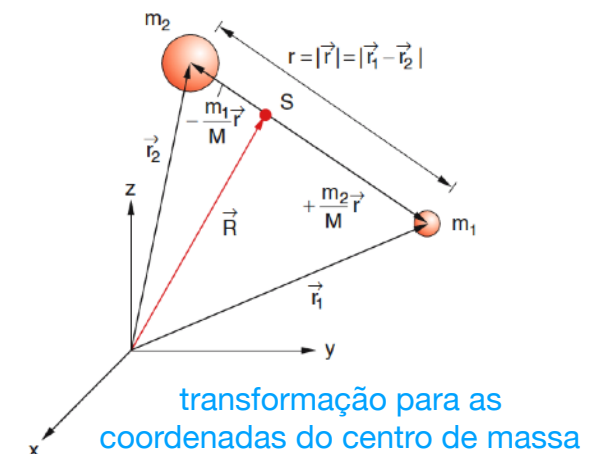
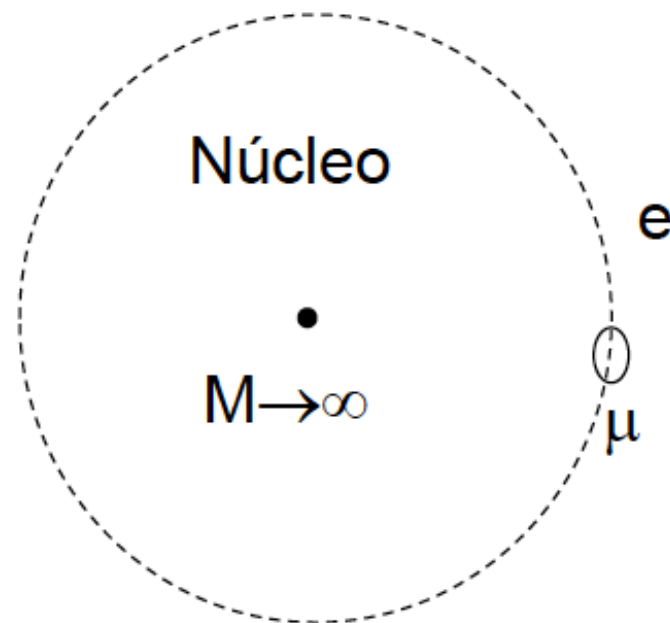
Átomos hidrogenóides

- São aqueles formados por um núcleo e apenas um elétron. Ex: ${}_1\text{H}$ ($Z = 1$), ${}_2\text{He}$ ($Z = 2$), etc.

sistema real



sistema idealizado



$$\mu = \left(\frac{M}{M + m} \right) m$$

massa reduzida

$$V \equiv V(x, y, z) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

potencial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t)$$

Equação de Schrödinger em 3-dimensões

o potencial não depende do tempo

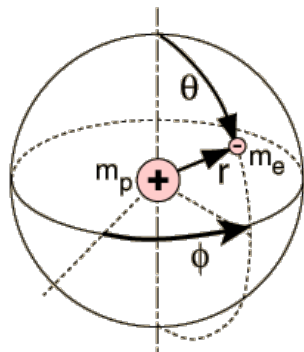
- Podemos então separar a função de onda Ψ em duas partes: uma espacial e a outra temporal:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

- Desta forma, obtemos a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi$$

- O potencial depende apenas da distância. Assim, é mais conveniente escrevê-lo em termos de coordenadas esféricas:



$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Como o $U(r)$ só depende de r , podemos separar a autofunção em três partes:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = - \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)]$$

não depende
de r nem θ

não depende de ϕ

conclusão: os dois lados são iguais a uma constante!

Equação na coordenada azimutal ϕ :

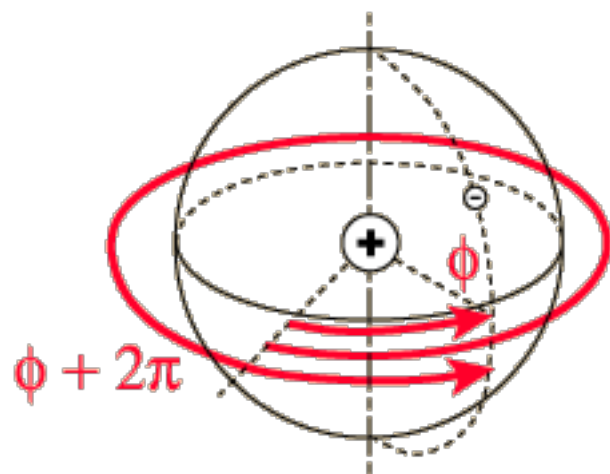
$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2$$

$m_l = \text{constante}$

solução

$$\Phi(\phi) = e^{-im_l \phi}$$

- Para que a solução tenha significado física, ela tem que satisfazer a condição $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$



$$e^{-im_l \phi} = e^{-im_l(\phi+2\pi)} \rightarrow e^{-im_l \phi} = e^{-im_l \phi} e^{-i2\pi m_l} \rightarrow e^{-i2\pi m_l} = 1$$

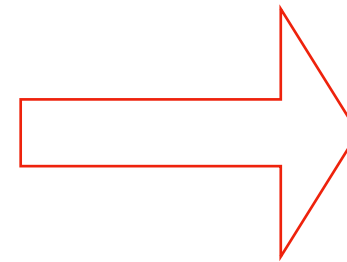
$$e^{-i2\pi m_l} = \cos(2\pi m_l) + i \sin(2\pi m_l) = 1$$

$$\therefore |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Equação na coordenada polar θ :

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] + l(l+1) \sin^2 \theta = -m_l^2$$

$m_l = \text{constante}$



$$(1-x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + n(n+1)y = 0$$

polinômios de Legendre

$$P_n(x) = \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m! (n-m)! (n-2m)!} x^{n-2m}$$

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$$

Solução para $\Theta(\theta)$:

$$\Theta_{lm} = N_{lm} P_n^m(\cos \theta)$$

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_n(x)}{dx^m}$$

$$N_{\ell m} = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!} \right]^{1/2}$$

$$\Theta_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{6} \cos \theta$$

$$\Theta_{30} = \frac{3}{4} \sqrt{14} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$$

$$\Theta_{11} = \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \theta$$

$$\Theta_{31} = \frac{1}{8} \sqrt{42} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{10} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{32} = \frac{1}{4} \sqrt{105} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{21} = \frac{1}{2} \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{33} = \frac{1}{8} \sqrt{70} \sin^3 \theta$$

$$\Theta_{22} = \frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2 \theta$$

$$l = |m|, |m| + 1, |m| + 2, |m| + 3, \dots$$

Equação para a coordenada radial r

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} (Er^2 + ke^2r) = l(l+1)$$

solução

$$R_{nl} = r^l L_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}}$$

polinômios de Laguerre

- A energia do elétron é quantidade e depende somente do número quântico n , chamado de número quântico principal.

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

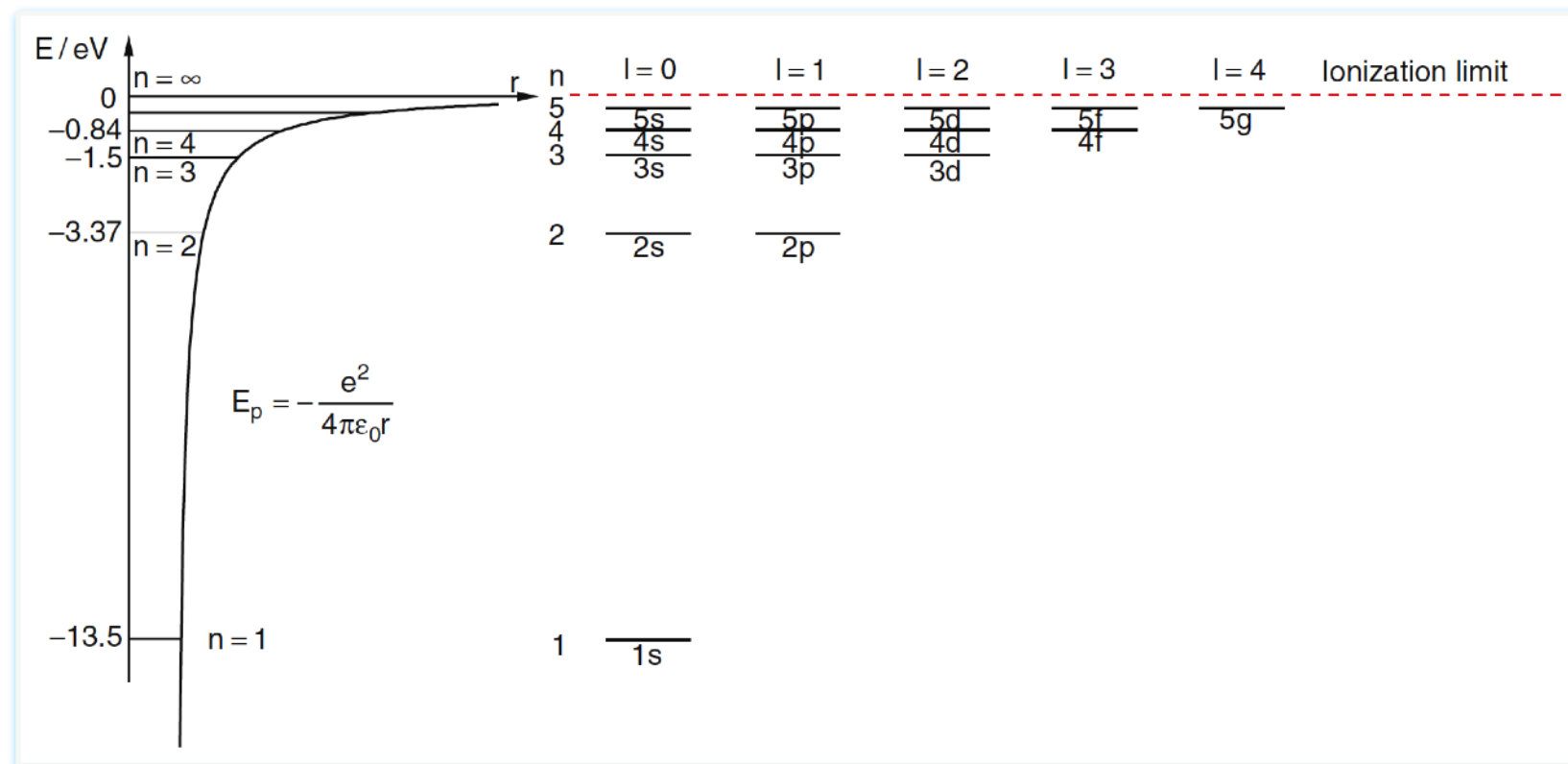
$$n = l + 1, l + 2, l + 3, l + 4, \dots$$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2N e^{-x}$
2	0	$2N e^{-x} (1 - x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}} N e^{-x} x$
3	0	$2N e^{-x} \left(1 - 2x + \frac{2x^2}{3} \right)$
3	1	$\frac{2}{3} \sqrt{2} N e^{-x} x (2 - x)$
3	2	$\frac{4}{3\sqrt{10}} N e^{-x} x^2$
4	0	$2N e^{-x} \left(1 - 3x + 2x^2 - \frac{x^3}{3} \right)$
4	1	$2\sqrt{\frac{5}{3}} N e^{-x} x \left(1 - x + \frac{x^2}{5} \right)$
4	2	$2\sqrt{\frac{1}{5}} N e^{-x} x^2 \left(1 - \frac{x}{3} \right)$
4	3	$\frac{2}{3\sqrt{35}} N e^{-x} x^3$

Para o átomo de H ($Z=1$):

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

- Estado fundamental: $m_l = 0$, $l = 0$, $n = 1$



Auto-funções de um átomo hidrogenóide

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

→ $n = 1, 2, 3, \dots$

→ $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

→ $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$

n	ℓ	m	Eigenfunction $\psi_{n,\ell,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{81\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Estados no átomo hidrogenóide

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

Diagram illustrating the quantum numbers associated with the wave function components:

- $n = 1, 2, 3, \dots$ (Principal quantum number, associated with R_{nl})
- $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ (Azimuthal quantum number, associated with Θ_{lm_ℓ})
- $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$ (Magnetic quantum number, associated with Φ_{m_ℓ})

- Cada conjunto n, l, m_l define um estado do sistema.
- *Entretanto, a energia deste estado depende apenas do número quântico principal n .* (mais detalhes adiante...)
- Daí, temos mais de um estado possível para cada nível de energia. **O sistema é degenerado.**

Notação espectroscópica

Camadas

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$K, L, M, N, \dots$$

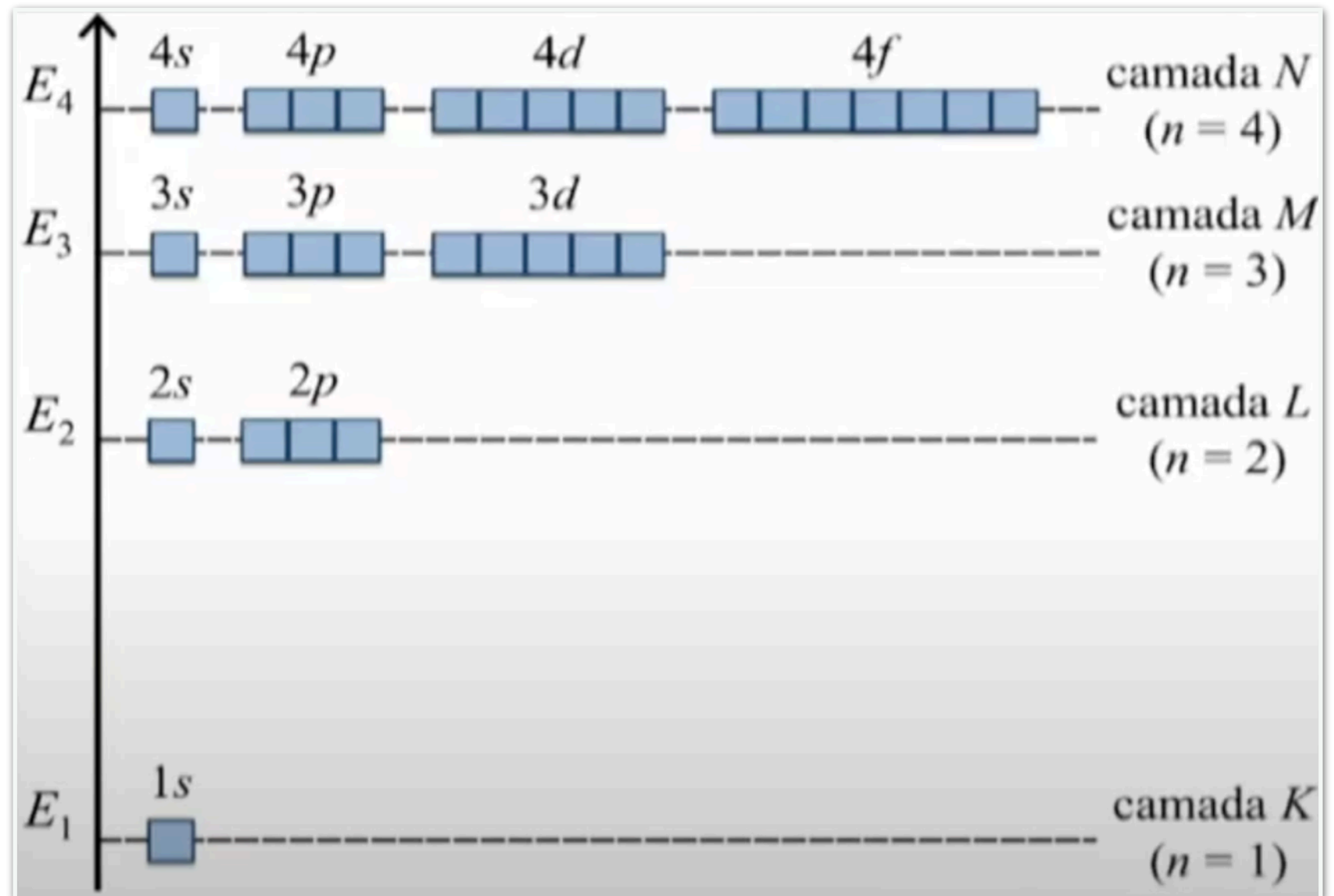
Subcamadas

$$l = 0, 1, \dots, (n - 1)$$

$$s, p, d, f, g, \dots$$

Projeções

$$-l \leq m \leq l$$



Ordem da degenerescência

- Para cada n , existem n valores possíveis para l .
- Para cada l , existem $2l + 1$ valores para m_l .
- Logo, para cada nível de energia E_n , o número de estados $N(E_n)$ é:

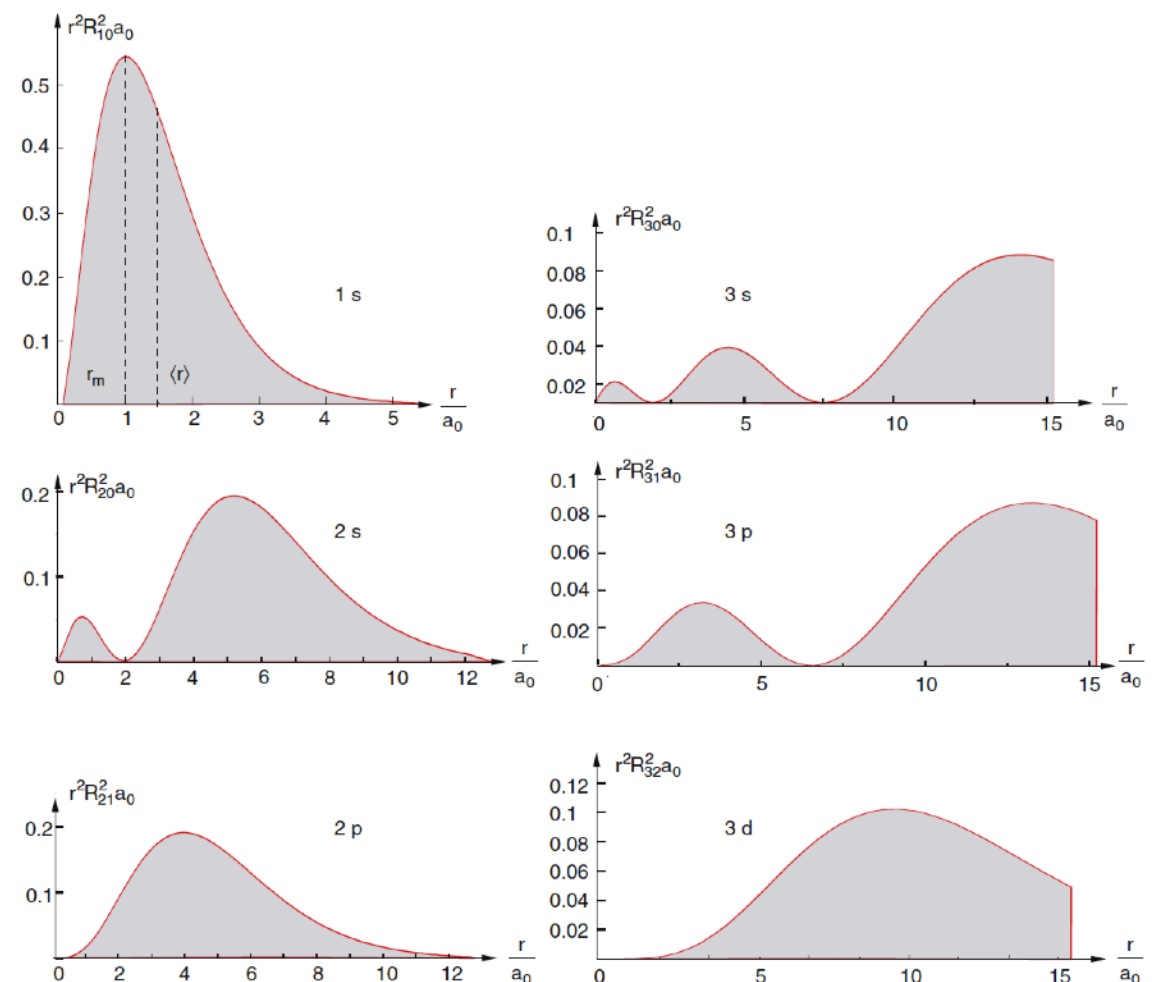
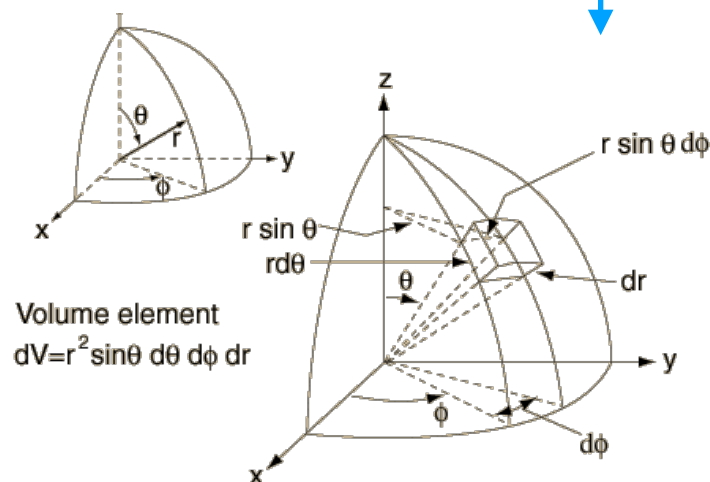
$$N(E_n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

Densidade de probabilidade

$$\Psi^* \Psi = \psi_{nlm_l}^* \psi_{nlm_l} = R_{nl}^* \Theta_{lm_l}^* \Phi_{m_l}^* R_{nl} \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l}$$

- Vamos tratar da densidade de probabilidade radial:

$$P_{n,l}(r)dr = R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr$$



Densidade de probabilidade

- E as densidades de probabilidade em θ e ϕ ?

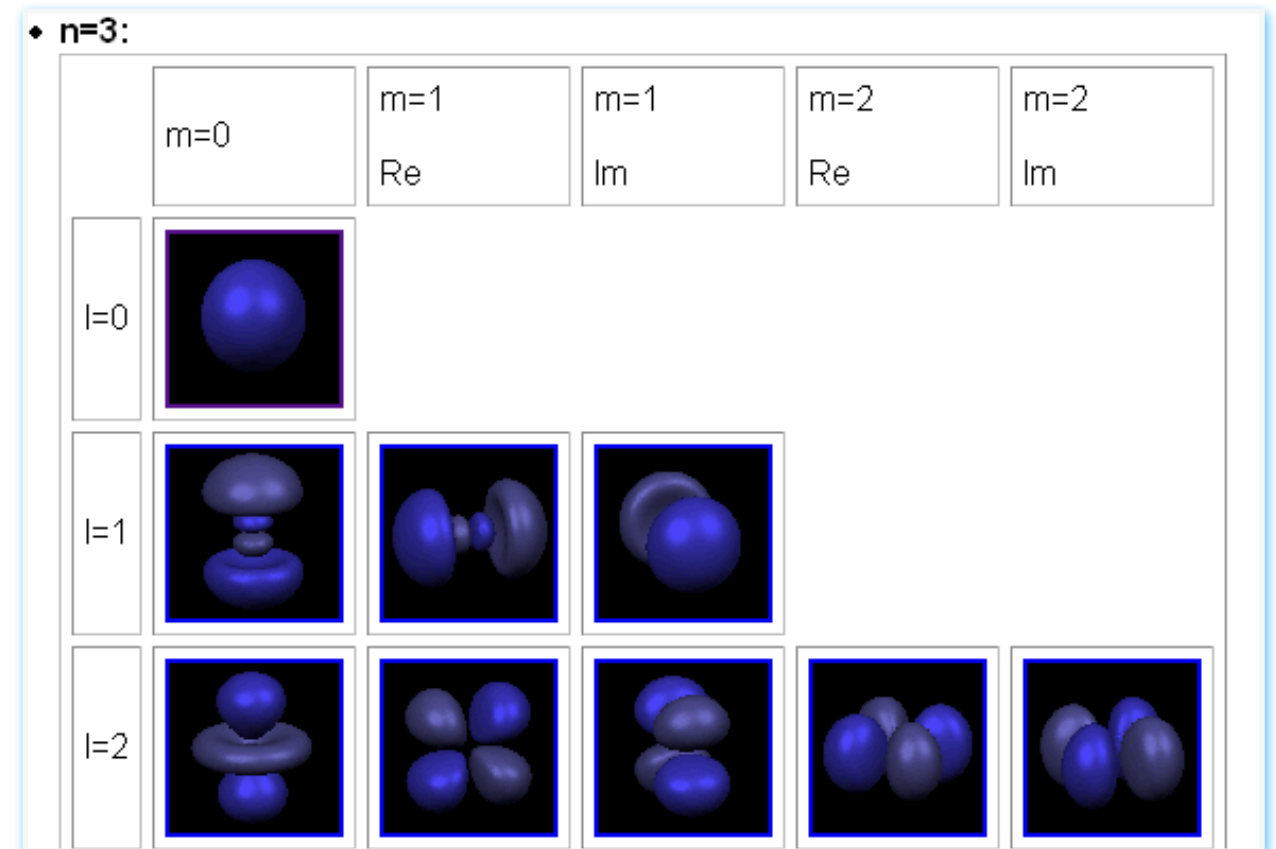
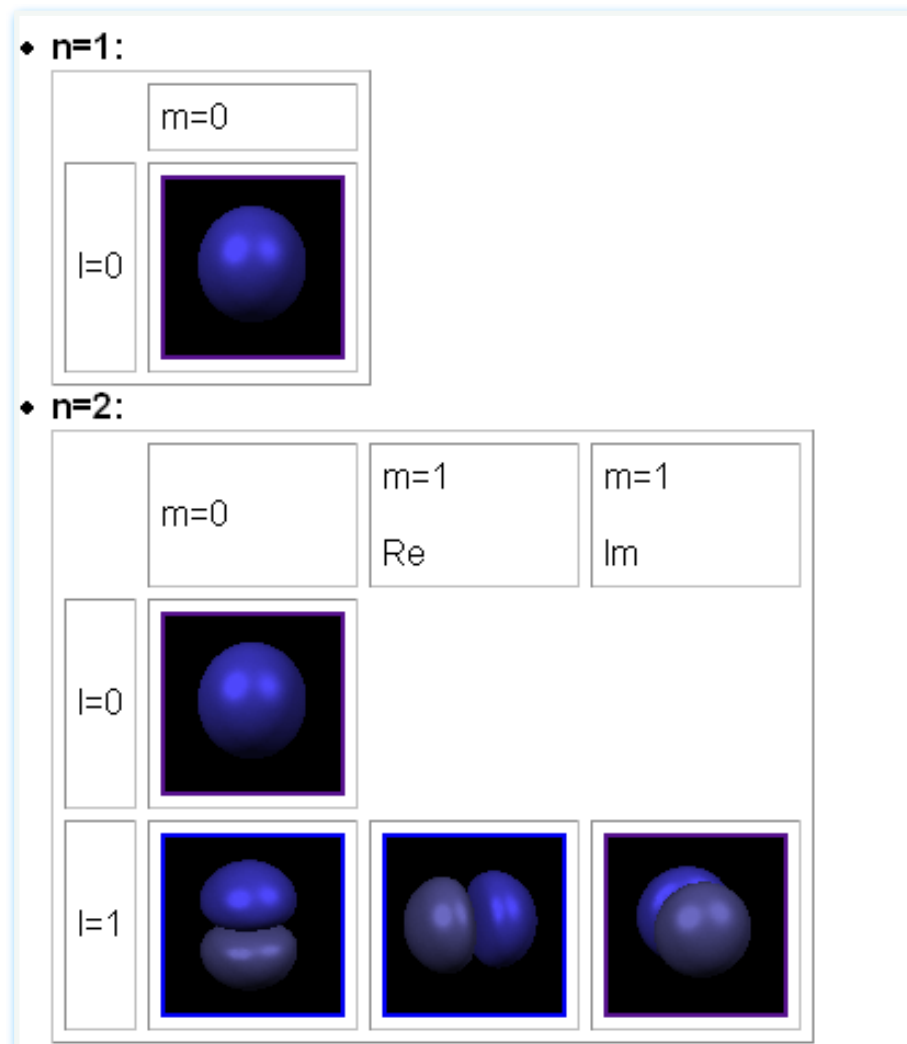
$$\Psi^* \Psi = \psi_{nlm_l}^* \psi_{nlm_l} = R_{nl}^* \Theta_{lm_l}^* \Phi_{m_l}^* R_{nl} \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l}$$

$$\text{mas } \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} = e^{-im_l \phi} e^{im_l \phi} = 1$$

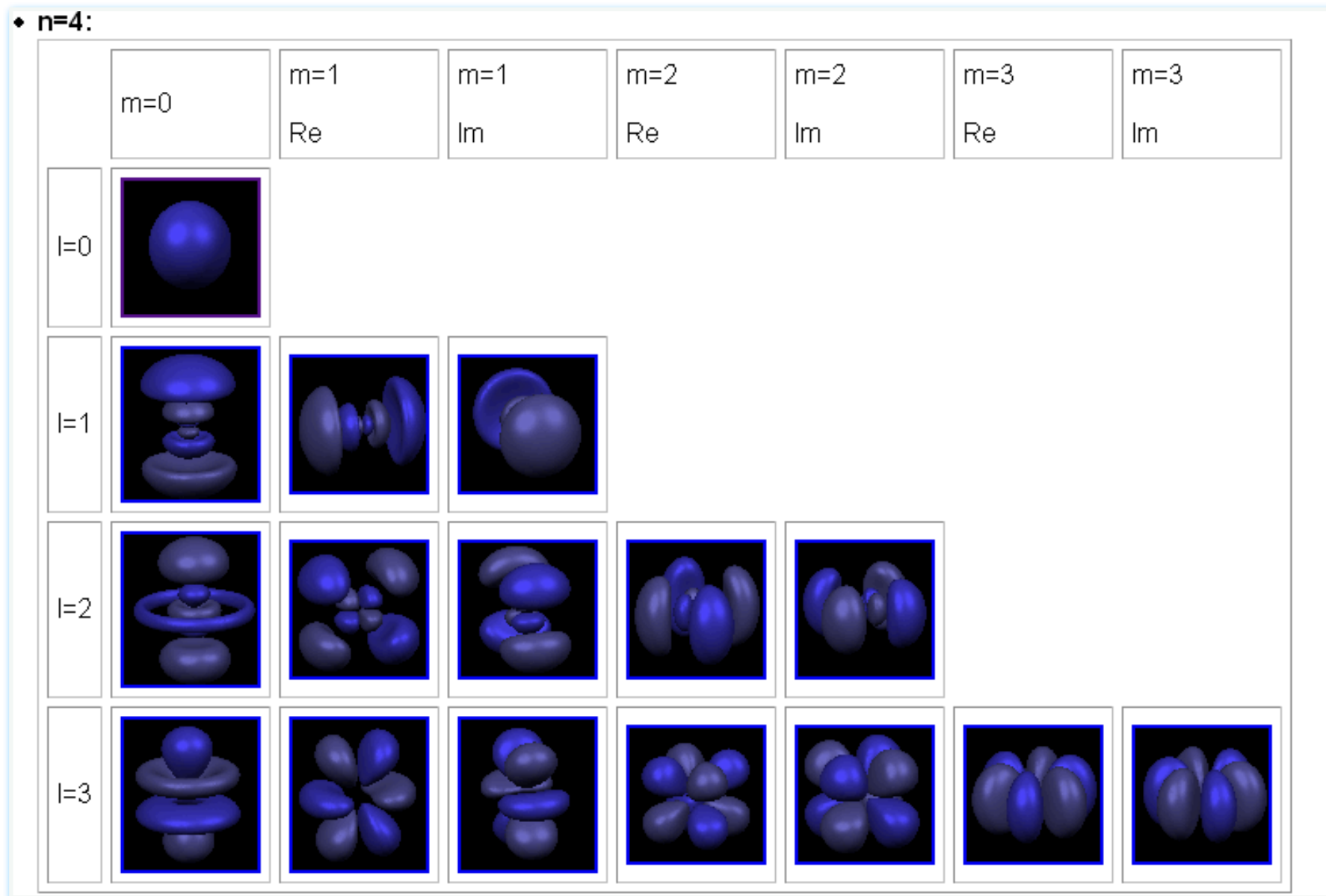
- A densidade de probabilidade angular depende apenas de θ .

Densidade de probabilidade

- Combinando as probabilidades radial e angular, podemos representar graficamente os estados de energia correspondentes.

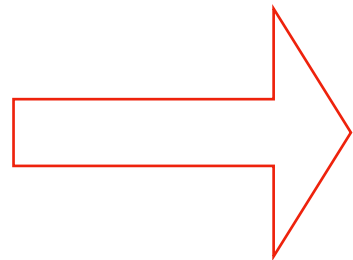


Densidade de probabilidade



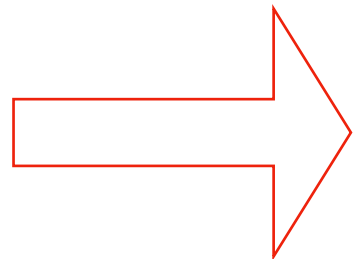
Momento angular

Mecânica Clássica



$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Mecânica Quântica
(operador momento angular)



$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \hat{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

Momento angular

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

componentes do operador momento angular em coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\mathbf{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{cotg} \theta \mathbf{cos} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= i\hbar \left(-\mathbf{cos} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{cotg} \theta \mathbf{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

componentes do operador momento angular em coordenadas esféricas

Momento angular

- Outra grandeza importante é o módulo ao quadrado do momento angular:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

- Em coordenadas esféricas, o operador vale:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Momento angular

- Vamos testar a hipótese de Bohr da quantização do momento angular.

$$\overline{L_z} = \int_V \Psi^* \hat{L}_z \Psi dV = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^* \hat{L}_z \Psi r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = m_l \hbar$$

$$\overline{L^2} = \int_V \Psi^* \hat{L}^2 \Psi dV = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^* \hat{L}^2 \Psi r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = l(l+1) \hbar^2$$

Momento angular

$$\overline{L_z} = m_l \hbar$$

$$\overline{L^2} = l(l+1)\hbar^2$$

- Os valores médios de L_z e L^2 são constantes.
- Ambos estão associados a dois números quânticos (l, m_l) que definem o estado do átomo.
- Por consequência, se o átomo estiver em um certo estado quântico (n, l, m_l) , as grandezas L_z e L^2 serão constantes de movimento.
- Este resultado é chamado de lei de conservação do momento angular orbital da Mecânica Quântica.

Momento angular

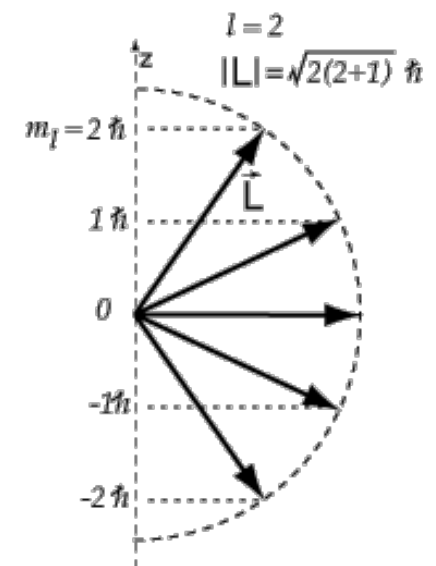
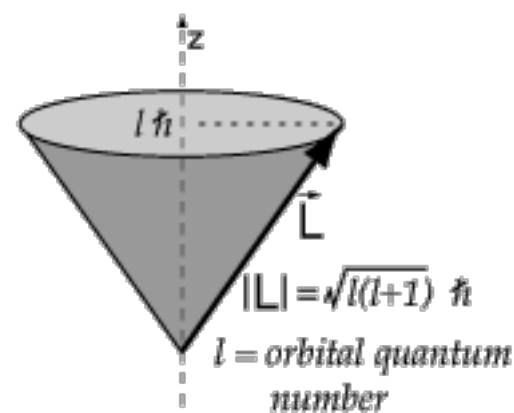
- E os outros componentes do momento angular?

$$\overline{L}_x = \overline{L}_y = 0$$

- Como $\overline{L}^2 \neq (\overline{L}_z)^2$, isso significa que o vetor momento angular não se conserva, apenas o seu módulo.
- Este comportamento é bem diferente do previsto pela mecânica clássica.
- A razão para que na Mecânica Quântica o vetor momento angular não se conserve está relacionado com o princípio de incerteza: não é possível conhecer completamente as 3 coordenadas do vetor \vec{L} .

Momento angular

- Podemos representar graficamente a lei de conservação do momento angular orbital. Para isso, utilizamos um “modelo vetorial”.
- Considerações:
 - ♦ Módulo constante: $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
 - ♦ Projeção bem definida na direção z: $L_z = m_l\hbar$, $-l \leq m_l \leq l$



A estrutura fina do átomo de hidrogênio

O efeito Zeeman

- Como o átomo de H se comporta quando submetido a um campo magnético externo?
- Um elétron se movendo com velocidade v e frequência circular $\nu = v/(2\pi r)$ num círculo de raio r representa uma corrente elétrica $I = -ev = -\frac{ev}{2\pi r}$ e momento magnético $\mu = IA = I\pi r^2 \hat{n}$
- Por sua vez, o momento angular clássico será $l = r \times p = m_e r v \hat{n}$
- Daí:

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} l$$

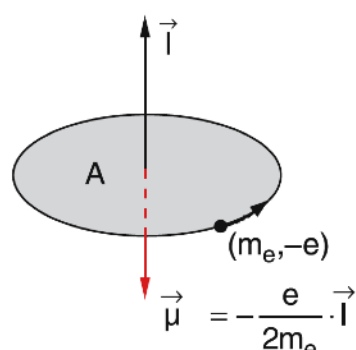
O efeito Zeeman

- Na presença de um campo magnético externo $\vec{B} = B\hat{z}$, a energia potencial do dipolo magnético é:

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \rightarrow E_{\text{pot}} = +\frac{e}{2m_e} \vec{l} \cdot \vec{B} \rightarrow E_{\text{pot}} = \frac{e\hbar}{2m_e} m B$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274015 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

magneton de Bohr

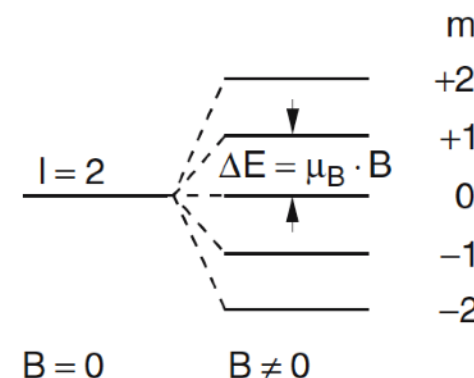


- Agora, a energia dos estados do átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético externo é:

$$E_{n,l,m} = E_{\text{Coul}}(n) + \mu_B m B$$

$$E_n = -\frac{a^2 \hbar^2}{2\mu n^2}$$

agora, a energia do estado não depende apenas de n , mas também de l .

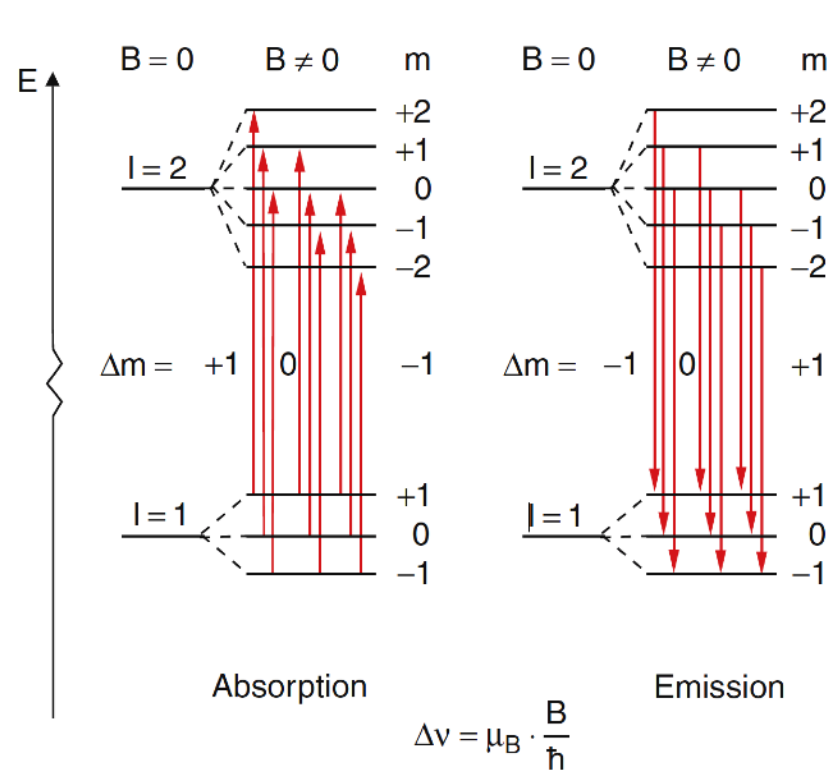


$$\Delta E = E_{n,l,m} - E_{n,l,m-1} = \mu_B B$$

$$\Delta \nu = \mu_B B / h$$

efeito Zeeman normal

O efeito Zeeman



Esquema dos níveis de energia e transições $\Delta m = -1, 0, 1$ (absorção e emissão) para o efeito Zeeman normal.

			medido	teórico
	n	$\lambda_{\text{air}}/\text{\AA}$	$\bar{\nu}_{\text{vac}}/\text{cm}^{-1}$	ν_{Ry}/cm^{-1}
H_{α}	3	6562.79	15,233.21	15,233.00
H_{β}	4	4861.33	20,564.77	20,564.55
H_{γ}	5	4340.46	23,032.54	23,032.29
H_{δ}	6	4101.73	24,373.07	24,372.80
H_{ϵ}	7	3970.07	25,181.33	25,181.08
H_{ζ}	8	3889.06	25,705.84	25,705.68
H_{η}	9	3835.40	26,065.53	26,065.35
H_{ϑ}	10	3797.91	26,322.80	26,322.62
H_{ι}	11	3770.63	26,513.21	26,512.97
H_{κ}	12	3750.15	26,658.01	26,657.75
H_{λ}	13	3734.37	26,770.65	26,770.42
H_{μ}	14	3721.95	26,860.01	26,859.82
H_{ν}	15	3711.98	26,932.14	26,931.94

Estas e outras discrepâncias mostram que a teoria precisa ser estendida e eventualmente novos parâmetros precisam ser incluídos.

Correções relativísticas

- Parte das discrepâncias entre observação e teoria podem ser explicadas pela abordagem não-relativística do problema.
- Por exemplo, a energia clássica $E = p^2/2m + E_{\text{pot}}$ pode ser substituída por sua correspondente relativística:

$$E = c\sqrt{m_0^2c^2 + p^2} - m_0c^2 + E_{\text{pot}}$$

mas $p^2/m_0^2c^2 \ll 1$ $\rightarrow \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2c^2}} = 1 + \frac{1}{2}\frac{p^2}{m_0^2c^2} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m_0^4c^4} + \dots \rightarrow$

$$E = \left(\frac{p^2}{2m_0} + E_{\text{pot}} \right) - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + \dots = E_{\text{nr}} - \Delta E_{\text{r}}$$

quanticamente:

$$\Delta E_{\text{r}} = \frac{\hbar^4}{8m_0^3c^2} \int \psi_{n,l,m}^* \nabla^4 \psi_{n,l,m} d\tau \rightarrow \Delta E_{\text{r}} = E_{\text{nr}} \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right)$$

constante de estrutura fina: $\alpha \simeq 1/137$

Correções relativísticas

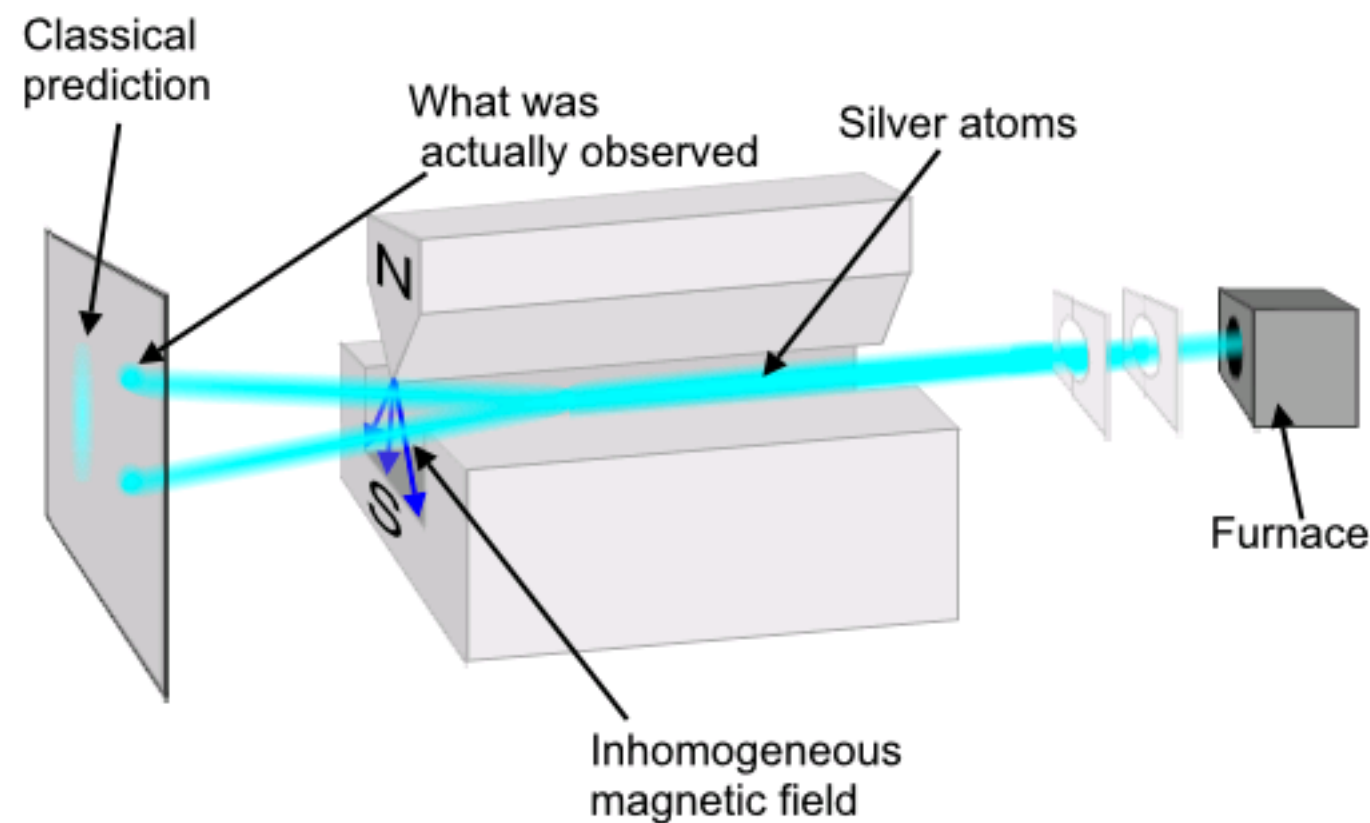
- Assim, a energia de um estado do átomo de H é dada por:

$$E_{n,l} = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right) \right]$$

- Agora, ela também depende do número quântico l .

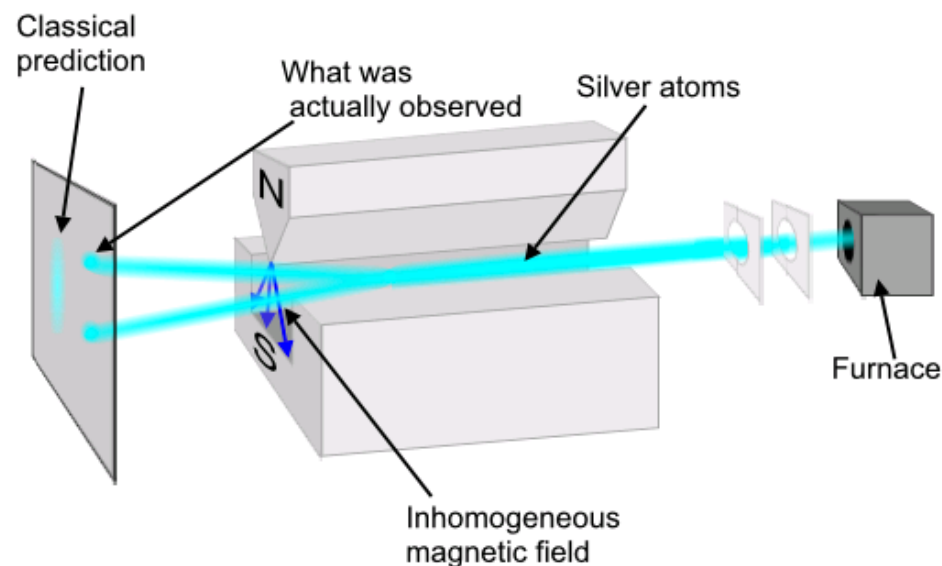
O spin

- Em 1922, Stern e Gerlach fazem um importante experimento: um feixe de átomos de prata atravessa uma região com campo magnético não uniforme.



O spin

- Classicamente, os átomos com momento de dipolo magnético de módulo μ_l , podem estar em qualquer orientação possível do espaço com relação ao eixo do campo magnético.
- Na prática, isso significa que na placa detectora apareceria um “borrão” centrado no eixo do imã.



O spin

- Quanticamente, o momento de dipolo magnético orbital é escrito como:

$$\mu_{\ell_z} = -g_{\ell} \mu_b m_{\ell}$$

magneton de Bohr
↓
↑
fator giromagnético orbital

$$m_{\ell} \models -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$$

- Somente alguns valores são possíveis para a componente z do momento de dipolo magnético do átomo.
- Assim, o feixe defletido pelo ímã se divide em um número discreto de faixas .
- Como a direção z é aleatória, em qualquer direção que o ímã for arranjado ele produzirá sempre o mesmo resultado.

O spin

- Em 1927, Phipps e Taylor mediram a separação para os átomos de hidrogênio: ele também se separava em duas componentes.
- Tais resultados não podiam ser explicados com os modelos que vimos até agora. Vejamos os motivos:
 - ✦ O número de componentes é dado pelo número de estados possíveis para L_z .
 - ✦ Para um dado l , existirão $2l + 1$ valores possíveis para m_l .
 - ✦ Como l é inteiro, sempre deveria aparecer um número ímpar de subdivisões e, em particular, uma no centro correspondendo a $m_l = 0$.
 - ✦ Para o átomo de H, o estado fundamental corresponde a $l = 0$ e, portanto, o feixe não deveria se dividir.
- Conclusão: ou a teoria está errada ou falta alguma propriedade ainda não descoberta.

O spin

- Tentativa: estaria faltando o momento angular do núcleo? Esta explicação foi descartada porque a ordem de grandeza da separação entre os feixes é incompatível com as constantes associadas ao núcleo.
- Resposta: falta uma propriedade chamada **spin**.

O spin

- Os resultados de Stern-Gerlach e de Phipps-Taylor indicam um número par de linhas.
- Para o H em particular, este desdobramento não deve ter relação com o momento angular orbital.
- Por outro lado, como é um “desdobramento” que surge por efeito da interação do átomo com campo magnético, isto sugere um comportamento “do tipo momento angular”.
- Vamos postular então que o elétron possui um momento angular intrínseco chamado de **spin** com as seguintes propriedades:

$$S = \sqrt{s(s + 1)}\hbar$$

$$S_z = m_s\hbar$$

O spin

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad S_z = m_s\hbar$$

- Como o spin tem mesma dependência formal que o momento angular orbital, podemos repetir a dedução do momento de dipolo magnético mas trocando $L \rightarrow S$.

$$\mu_s = \frac{g_s\mu_b}{\hbar} S = \frac{g_s\mu_b}{\hbar} \sqrt{s(s+1)}\hbar = g_s\mu_b \sqrt{s(s+1)}$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s\mu_b}{\hbar} \vec{S} \Rightarrow \mu_{s_z} = -\frac{g_s\mu_b}{\hbar} S_z = -\frac{g_s\mu_b}{\hbar} m_s\hbar = -g_s\mu_b m_s$$

fator giromagnético de spin

O spin

- Os átomos de hidrogênio da experiência de Phipps-Taylor se dividiam em dois grupos com momentos magnéticos diferentes e opostos.
- Como o número de estados com μ_{s_z} é múltiplo de $2s + 1$, isto significa que os novos números quânticos valem $s = 1/2$ e $m_s = \pm 1/2$.
- Da medida experimental da separação entre os dois feixes é possível obter a força média na direção de z que é dada por:

$$\overline{F_z} = -\frac{\partial B}{\partial z} \mu_{s_z} = -\frac{\partial B}{\partial z} \mu_b g_s m_s$$

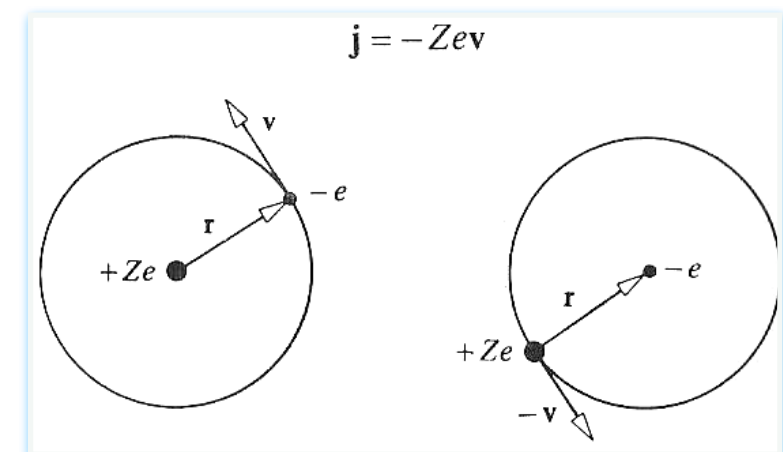
O spin

- Como μ_b é uma constante e a variação do campo magnético na direção z pode ser medida, é possível determinar, com excelente precisão, o valor do produto $g_s m_s$.
- O valor encontrado, dentro da precisão experimental foi $g_s m_s = \pm 1$.
- Como $m_s = \pm 1/2$, isso leva a $g_s = 2$ (fator de Landé).
- Medidas recentes indicam que $g_s = 2.00232$.

Interação spin-órbita

- O elétron tem um momento angular intrínseco, o spin.
- O elétron tem um momento momento de dipolo magnético intrínseco.
- O elétron “órbita” em torno do núcleo:
 - ✦ No referencial do elétron, o núcleo orbita em torno do elétron com um momento angular orbital L .
 - ✦ Isso gera um momento de dipolo magnético orbital que, por sua vez, produz um campo magnético.
 - ✦ Este campo magnético devido a órbita interage com o momento magnético intrínseco do elétron.
 - ✦ Esta é a interação (ou acoplamento) [spin-órbita](#).
 - ✦ Ela dá origem à chamada estrutura fina do H.

$$E_{n,l,s} = E_n - \boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{\pi m_e^2 r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l})$$



Momento angular total

- Devido à interação spin-órbita, os momentos angulares orbital e de spin não são mais independentes.
- O campo magnético forte interno gera o acoplamento entre estes dois momentos angulares.
- Podemos no entanto definir um momento angular total:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

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

$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$$

Momento angular total

- Num átomo livre, a simetria esférica do problema faz com que o momento angular total se conserve.

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad J_z = m_j \hbar$$
$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$$

- Os valores possíveis para m_j podem ser determinados de:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow J_z = L_z + S_z$$
$$m_j \hbar = m_\ell \hbar + m_s \hbar \Rightarrow m_j = m_\ell + m_s$$

$$(m_j)_{\max} = \ell + \frac{1}{2}$$

este também será o maior valor para j

$$j = \ell + \frac{1}{2}, \ell - \frac{1}{2}, \ell - \frac{3}{2}, \ell - \frac{5}{2}, \dots$$

Momento angular total

- Para determinarmos onde a série dos valores de j termina, podemos usar a desigualdade vetorial:

$$|\vec{L} + \vec{S}| \geq |\vec{L}| - |\vec{S}| \Rightarrow |\vec{J}| \geq |\vec{L}| - |\vec{S}|$$
$$|\sqrt{j(j+1)}\hbar| \geq |\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar| - |\sqrt{s(s+1)}\hbar|$$

- Como $s = 1/2$, existirão dois membros da série que satisfazem a desigualdade:

$$j = \ell + \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad j = \ell - \frac{1}{2}$$

- Se $\ell = 0$, existirá um único valor, $j = 1/2$.

Estrutura fina do átomo de H

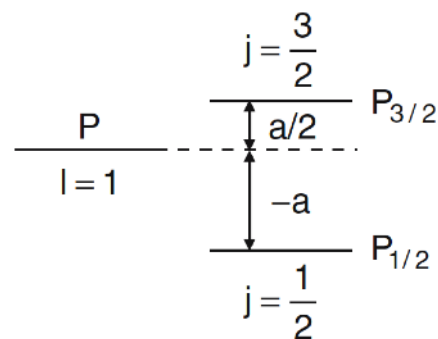
- Assim, podemos escrever o produto escalar:

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

- E a energia:

$$E_{n,l,j} = E_n + \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad a = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3}$$

constante de
acoplamento spin-órbita



$$\begin{aligned} \Delta E_{l,s} &= \langle a \rangle \left(l + \frac{1}{2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l+1)} \\ &\approx -5.3 \times 10^{-5} E_n \frac{Z^2}{nl(l+1)} \end{aligned}$$

Quanticamente:

$$\langle a \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l+1/2)(l+1)}$$

estrutura fina do átomo de H

A estrutura fina é um efeito Zeeman devido à interação do momento de spin magnético com o campo magnético interno gerado pelo movimento orbital do elétron.

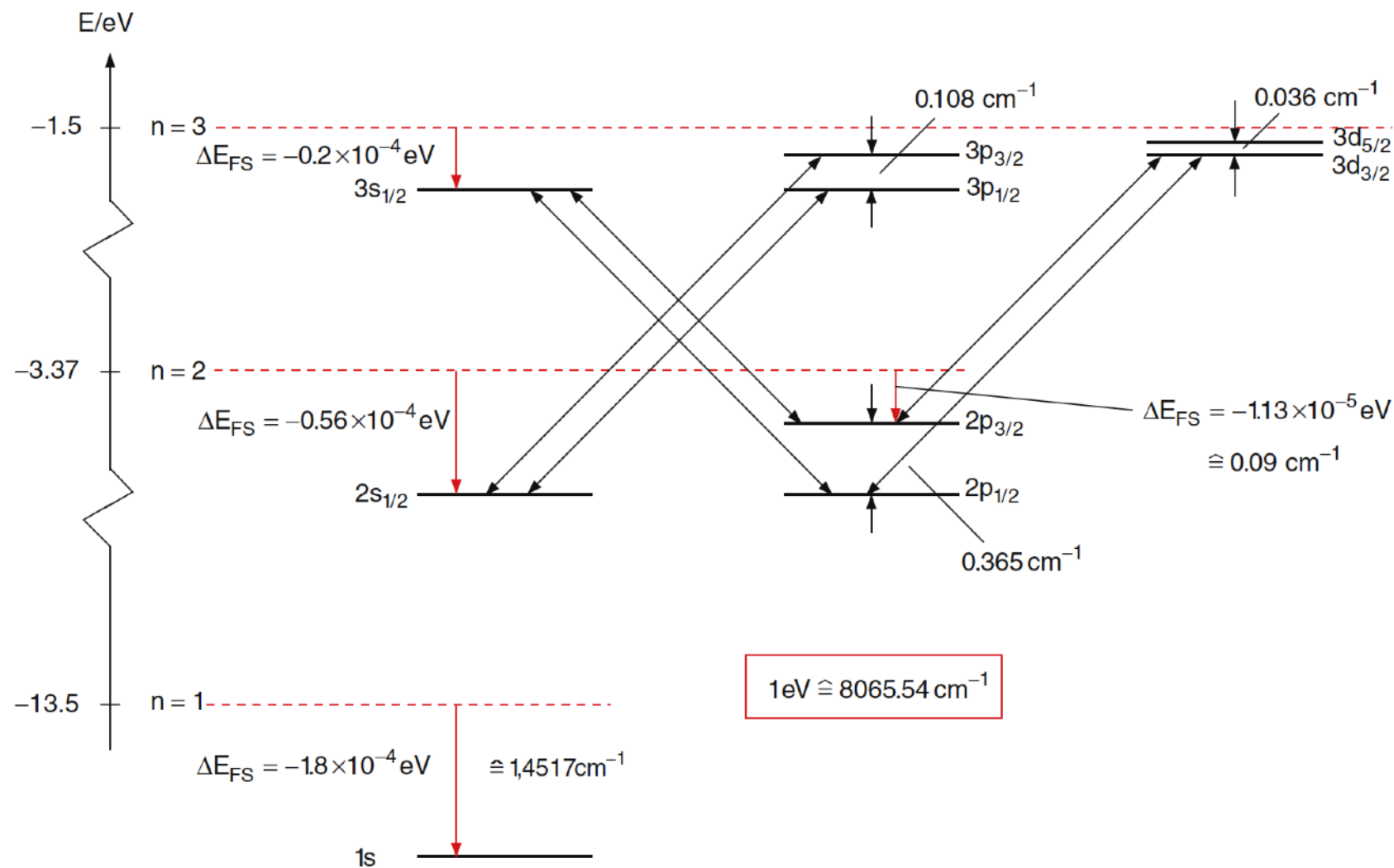
Energia corrigida

- Levando em conta os efeitos relativísticos e o acoplamento spin-órbita, a energia de um dado nível é dada por:

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

$$E_n = -\frac{a^2 \hbar^2}{2\mu n^2}$$

Estrutura fina do átomo de H



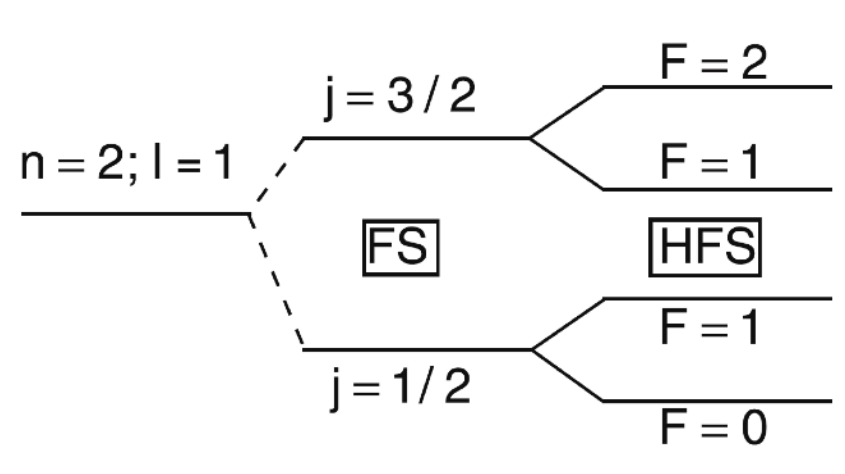
Níveis de energia do átomo de hidrogênio considerando a correção relativística e a interação spin-órbita. As linhas tracejadas mostrar as previsões originais da equação de Schrödinger.

Os desdobramentos da estrutura fina somente ocorrem para os níveis $l \geq 1$.

A estrutura hiperfina do átomo de hidrogênio

Estrutura hiperfina do H

- Se observarmos o espectro de H em altíssima resolução, veremos que os componentes da estrutura fina se desdobram em dois componentes.
- Essa é a estrutura hiperfina do átomo.



Estrutura hiperfina do H

- Até aqui o núcleo foi tratado como uma partícula pontual.
- Entretanto, ele possui um volume e, além da carga, um momento angular que é chamado spin nuclear em analogia ao spin eletrônico:

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

$$I_z = m_I \hbar$$

$$-I \leq m_I \leq +I$$

fator nuclear g

$$\mu_N = \gamma_K I = g_N \frac{\mu_K}{\hbar} I$$

momento magnético nuclear

$$\begin{aligned} \mu_K &= \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = \frac{\mu_B}{1836} \\ &= 5.05 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1} \end{aligned}$$

magneton nuclear

Estrutura hiperfina do H

- O momento nuclear magnético contribuiu de duas maneiras para a mudança e desdobramento dos níveis de energia eletrônicos:
 - ✦ A interação do momento magnético nuclear μ_N com o campo magnético produzido pelos elétrons (efeito Zeeman).
 - ✦ A interação do momento magnético eletrônico com o momento magnético nuclear (interação dipolo-dipolo magnético).

$$E_{\text{pot}}(I, j) = -\mu_N B_{\text{int}} = -|\mu_N| B_j \cos(\angle \mathbf{j}, \mathbf{I})$$

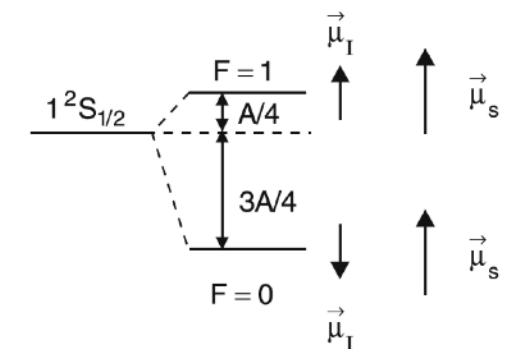
$$\cos \angle(j, I) = \frac{1}{2} \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)I(I+1)}}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{j} + \mathbf{I}$$

momento angular total do átomo

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,l,j} + \frac{1}{2} A [F(F+1) - j(j+1) - l(l+1)]$$

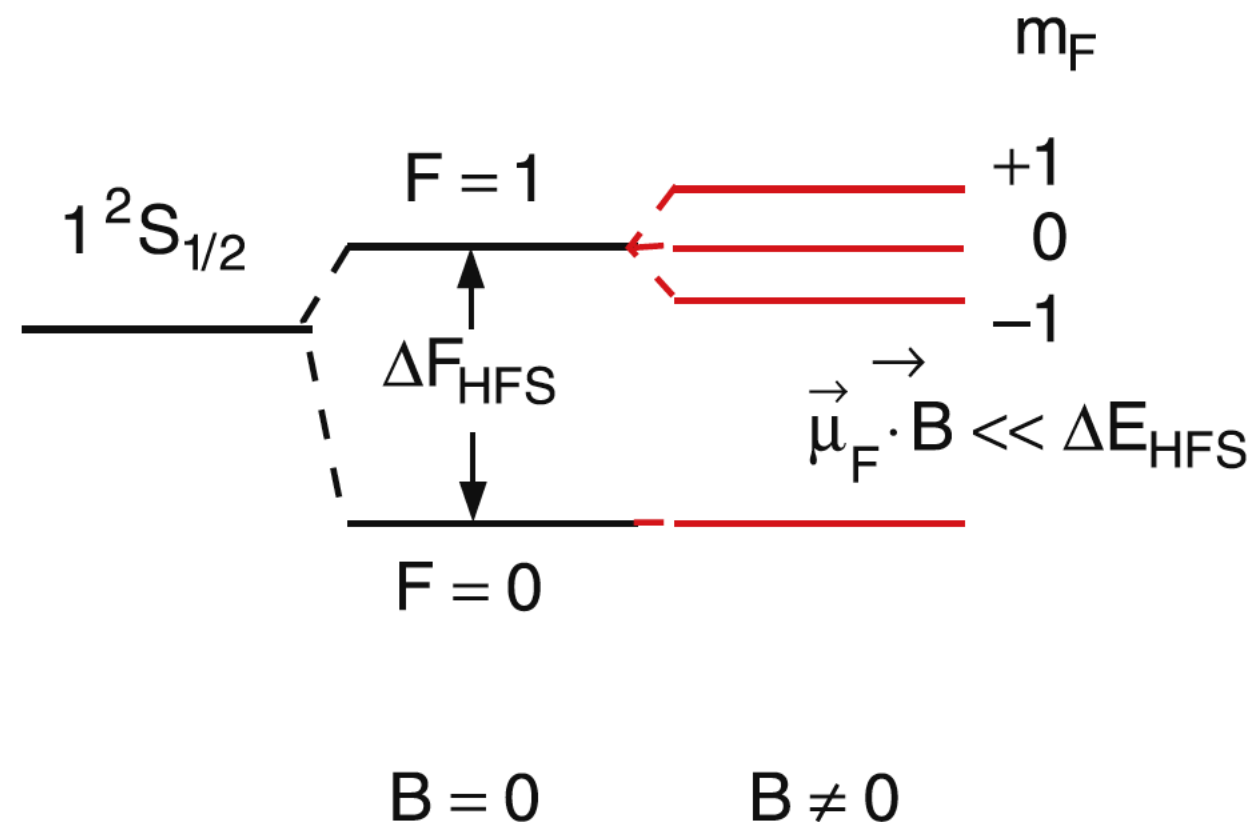
$$A = \frac{g_N \mu_K B_j}{\sqrt{j(j+1)}}$$



Cada nível de energia $E_{n,l,j}$ se desdobra nos componentes hiperfinos com esta energia

Estrutura hiperfina do H

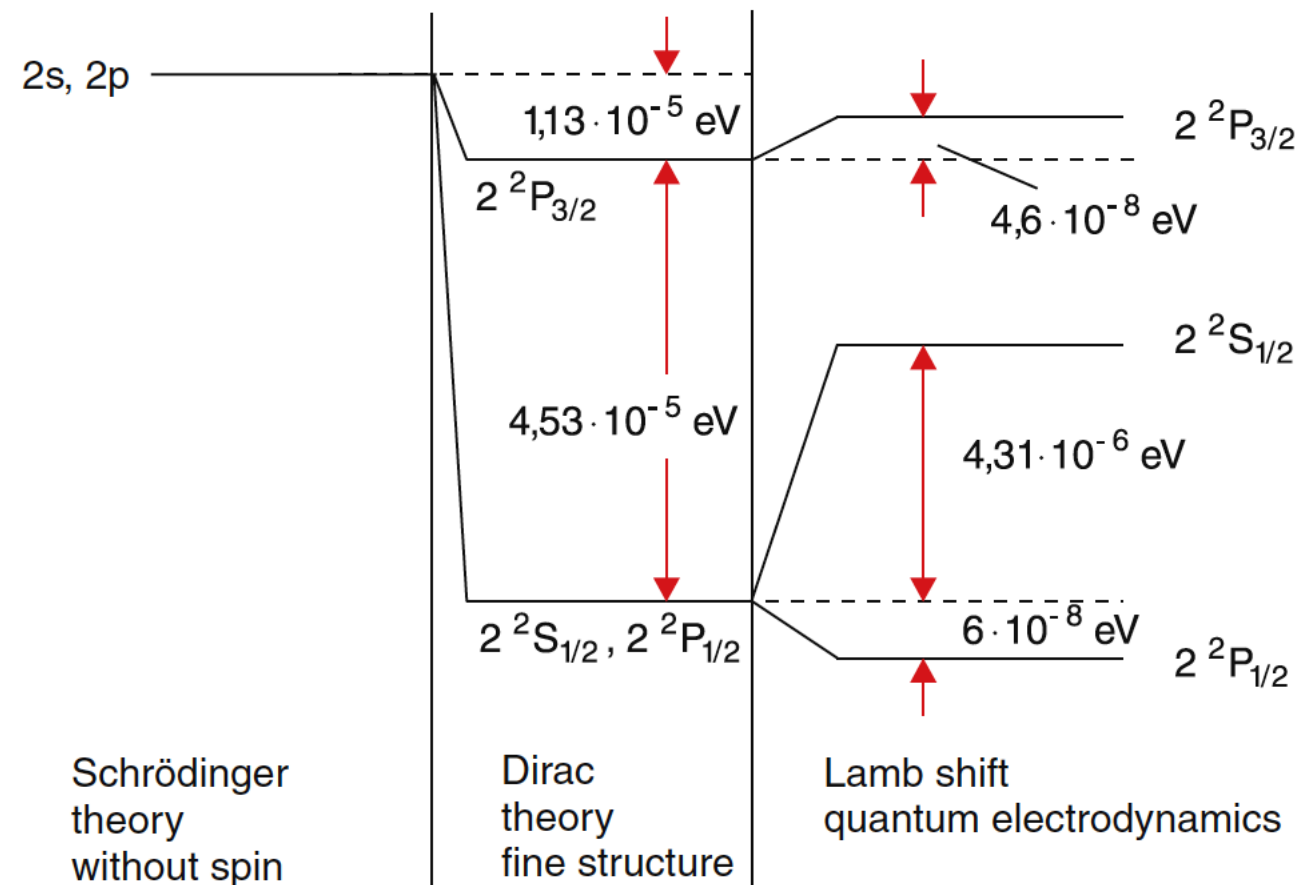
- Com um campo magnético externo, podemos ter a ação do efeito Zeeman:

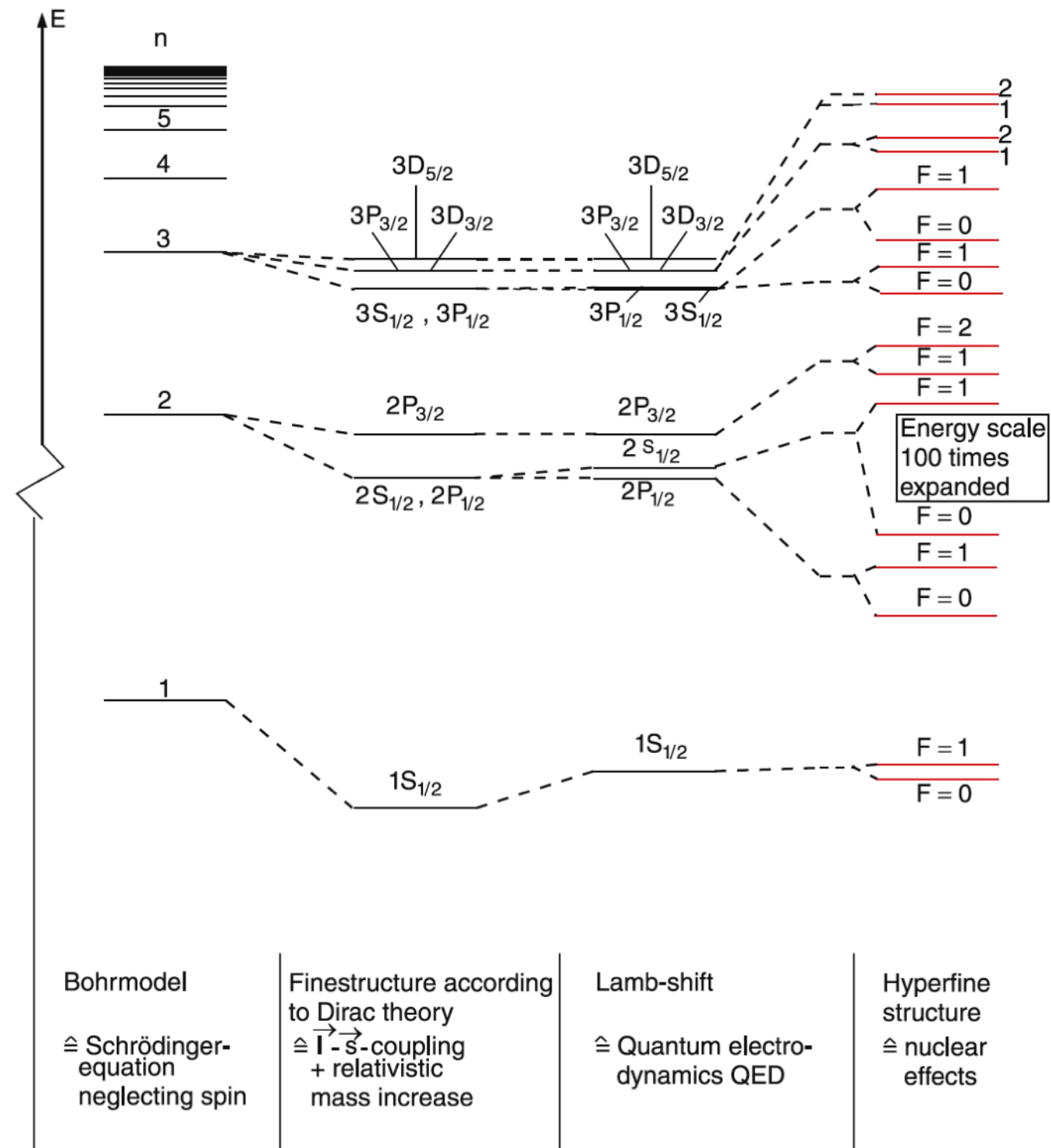


Desvio de Lamb

- Elétrons do átomo podem absorver ou emitir um fóton de energia $\hbar\omega$ durante um intervalo de tempo $\Delta t < \hbar/\Delta E = 1/\omega$.
- O princípio da incerteza $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ permite tal processo sem que seja violada a lei de conservação de energia.
- Esta interação leva a uma pequeníssima mudança dos níveis de energia.
- Cálculos quantitativos destes deslocamentos não são possíveis a partir da equação de Schrodinger, apenas na eletrodinâmica quântica.

Desvio de Lamb





Esquema completo de níveis do átomo de hidrogênio incluindo todas as interações conhecidas até o momento.

