XII - Estrutura Fina e Hiperfina do Átomo de Hidrogênio

1- A equação de Dirac

A equação de Schrödinger pode ser obtida da relação clássica

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

com a identificação de $E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ e $\mathbf{P} \to -i\hbar \nabla$:

$$+i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi$$

A primeira tentativa de se obter uma equação relativística foi feita pelo próprio Schrödinger e partiu de

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

resultando em

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \Psi + m_0^2 c^4 \Psi .$$

A inclusão de campos eletromagnéticos e potenciais externos é feita com

$$(E - e\phi - V)^2 = c^2 (\vec{p} - e\vec{A})^2 + m_0^2 c^4 \quad , \text{ou}$$

$$\left(+i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\phi - V\right)^2 \Psi = c^2 \left(-i\hbar \nabla - e\vec{A}\right)^2 \Psi + m_0^2 c^4 \Psi$$

que também é conhecida como equação de <u>Klein-Gordon</u>.

A equação de Klein-Gordon apresenta um problema sério. Escrevendo

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi^* + m_0^2 c^4 \psi^*$$

e subtraindo da eq. para ψ multiplicada por ψ^* obtemos

$$-\cancel{\hbar^2}\left[\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2}\right] = -\cancel{\hbar^2} c^2 \left[\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*\right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right] = c^2 \nabla \cdot \left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right]$$

Definindo $$\rho = \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right] \frac{i\hbar}{2mc^2}$$

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right]$$

obtemos

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0}$$

No entanto, ρ não é positiva e não pode ser interpretada como densidade de probabilidade. No caso não-relativístico $\rho = |\psi|^2$.

Pauli e Weisskopf interpretaram a eq. de Klein-Gordon como uma partícula carregada de spin zero e ρ como a densidade de carga.

Dirac buscou uma equação linear no tempo, e portanto linear também nos momentos. Suponha que mantenhamos a estrutura

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

om

$$H = c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2 .$$

H é linear em $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ para que as derivadas $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ e $\frac{\partial}{\partial z}$ apareçam a mesma forma que $\frac{\partial}{\partial t}$. Escrevendo

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\, e^{-iEt/\hbar}$$

ueremos que a energia E satisfaça a relação relativística $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$.

A equação para $\varphi(\mathbf{r})$ é

$$\left(E - c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} - \beta m_0 c^2\right)\varphi = 0 .$$

ultiplicando à esquerda por $(E + c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2)$ obtemos

$$0 = \left(E + c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2\right)\left(E - c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} - \beta m_0 c^2\right)\varphi$$

$$\equiv \left(E^2 - p^2c^2 - m_0^2 c^4\right)\varphi .$$

Para que isso ocorra temos que ter:

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1$$

$$\alpha_x\alpha_y + \alpha_y\alpha_x = \alpha_x\alpha_z + \alpha_z\alpha_x = \alpha_y\alpha_z + \alpha_z\alpha_x = 0$$

$$\alpha_x\beta + \beta\alpha_x = \alpha_y\beta + \beta\alpha_y = \alpha_z\beta + \beta\alpha_z = 0$$

Os coeficientes $\vec{\alpha}$ e β não podem ser números, mas tem que ser matrizes. As menores matrizes possíveis são 4×4:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ou, em blocos 2×2:

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbb{0} \\ \mathbb{0} & -\mathbb{1} \end{pmatrix} \qquad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \mathbb{0} & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & \mathbb{0} \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{\sigma} = \text{matrizes de Pauli}$$

Essa representação descreve partículas de spin 1/2. Matrizes maiores são possíveis e descrevem partículas com spin maior. A função de onda agora é um <u>spinor</u> de 4 componentes.

<u>SOLUÇÕES PARA A PARTÍCULA LIVRE</u>: Escrevendo $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix}$

calculando

$$\left[E + i\hbar c\left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z}\right) - \beta m_0 c^2\right] \psi(\mathbf{r}) = 0$$

obtemos 4 equações lineares, uma para cada componente do spinor. Em notação matricial temos

$$\begin{pmatrix} E - m_0c^2 & 0 & i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & i\hbar c\frac{\partial}{\partial x} + \hbar c\frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & E - m_0c^2 & i\hbar c\frac{\partial}{\partial x} - \hbar c\frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} \\ i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & i\hbar c\frac{\partial}{\partial x} + \hbar c\frac{\partial}{\partial y} & E + m_0c^2 & 0 \\ i\hbar c\frac{\partial}{\partial x} - \hbar c\frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar c\frac{\partial}{\partial z} & 0 & E + m_0c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$(E - m_0c^2)\,u_1 - c p_z u_3 + u_4 (i c p_y - c p_x) = 0$$

$$(E - m_0c^2)\,u_2 + u_3(-c p_x - i c p_y) + c p_z u_4 = 0$$

$$-c p_z u_1 + u_2(-c p_x + i c p_y) + (E + m_0c^2)\,u_3 = 0$$

$$(-c p_x - i c p_y)\,u_1 + c p_z u_2 + (E + m_0c^2)\,u_4 = 0$$

onde definimos $p = \hbar k$. Em forma matricial obtemos

$$\begin{pmatrix} E - m_0c^2 & 0 & -cp_z & -cp_- \\ 0 & E - m_0c^2 & -cp_+ & cp_z \\ -cp_z & -cp_- & E + m_0c^2 & 0 \\ -cp_+ & cp_z & 0 & E + m_0c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = 0$$

O sistema linear só tem solução se $\det(\ ) = 0$. O determinante resulta $\left[E^2 - m_0^2c^4 - p^2c^2\right]^2 = 0$ e tem duas raízes duplamente degeneradas. Os auto-vetores são:

PARA $E_+ = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$

$$v_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ cp_z/E'_+ \\ cp_+/E'_+ \end{bmatrix} ; \quad v_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ cp_-/E'_+ \\ -cp_z/E'_+ \end{bmatrix}$$

PARA $E_- = -\sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$

$$v_3 = \begin{bmatrix} \frac{cp_z}{E'_-} \\ \frac{cp_+}{E'_-} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} ; \quad v_4 = \begin{bmatrix} cp_-/E'_- \\ -cp_z/E'_- \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

onde $p_\pm = p_x \pm i p_y$, $\quad E'_\pm = E_\pm \pm m_0c^2$.

- Note que os auto-vetores são ortogonais: $v_i^* \cdot v_j = 0$ se $i \neq j$
- Escolhendo z na direção do momento, $p_+ = p_- = 0$, $p_z = p$; $L_z = 0$, $J = S_z$ e v_i são auto-vetores de H e S_z.

CÁLCULO DOS AUTO-VETORES

No sub-espaço E_+ as 4 equações são

$$(E_+ - mc^2)u_1 - cp_3 u_3 - cp_- u_4 = 0$$
$$(E_+ - mc^2)u_2 - cp_+ u_3 + cp_3 u_4 = 0$$
$$u_3 E_+' = c(p_3 u_1 + p_- u_2)$$
$$u_4 E_+' = c(p_+ u_1 - p_3 u_2)$$

Como a degenerescência de E_+ é 2 só podemos usar 2 dessas equações e determinar, por exemplo, u_3 e u_4 em termos de u_1 e u_2, dados pelas últimas 2 equações.

Qualquer vetor da forma

$$v_+ = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \frac{cp_3 u_1}{E_+'} + \frac{cp_-}{E_+'}u_2 \\ \frac{cp_+ u_1}{E_+'} - \frac{cp_3}{E_+'}u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ cp_3/E_+' \\ cp_+/E_+' \end{pmatrix} u_1 + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ cp_-/E_+' \\ -cp_3/E_+' \end{pmatrix} u_2$$

é auto-vetor com $E = E_+'$. Dois vetores ortogonais são obtidos com $u_2 = 0$ e com $u_1 = 0$. Outra escolha seria $u_1 = u_2$ e $u_2 = -u_1$.

O mesmo ocorre com o subespaço E_-.

No limite NÃO relativístico $E'_{\pm} \approx \pm 2 m_0 c^2$ e

$$\frac{c p_i}{E'_{\pm}} \approx \frac{c p_i}{2 m_0 c^2} \approx \frac{p_i/m}{c} = \frac{v}{c} << 1 .$$ Nesse caso obtemos simplesmente

$$v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Potenciais Centrais : $H = c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2 + V(r)$.

(A) $[L_x, H] = [L_x, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p}] = c[y p_z - z p_y, \alpha_y p_y + \alpha_z p_z] = -i\hbar c(\alpha_z p_y - \alpha_y p_z) \neq 0$

$\Rightarrow$ o momento angular NÃO é mais um bom número quântico.

O operador de spin no espaço 4-dimensional dos spinores é definido como

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}'$$

Vemos que

(B) $$[S_x, H] = \frac{\hbar c}{2}[\sigma'_x, \vec{\alpha}\cdot\vec{p}] + \frac{\hbar m_0 c^2}{2}\underbrace{[\sigma'_x, \beta]}_{=0}$$ (Exercício: mostre esses comutadores!)

$$= i\hbar c(\alpha_z p_y - \alpha_y p_z) \neq 0 = -[L_x, H]$$

Definindo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ vemos que $[J_i, H] = [J^2, H] = 0$.

Vamos agora tomar o limite NÃO relativístico da equação de Dirac.

Em primeiro lugar escrevemos

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}$$

onde cada ψ_i é um spinor de duas componentes. A equação de Dirac fica:

5e

a) CÁLCULO DE $[\sigma_x', \vec{\alpha}\cdot\vec{p}]$

$$\sigma_x' = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} \qquad \vec{\sigma}\cdot\vec{p} = \begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix} \quad \text{ond} \quad A = \begin{pmatrix} p_z & p_- \\ p_+ & -p_z \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x' \cdot \vec{\sigma}\cdot\vec{p} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x A \\ \sigma_x A & 0 \end{pmatrix}$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\,\sigma_x' = \begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & A\sigma_x \\ A\sigma_x & 0 \end{pmatrix}$$

$$[\sigma_x', \vec{\alpha}\cdot\vec{p}] = \begin{pmatrix} 0 & [\sigma_x, A] \\ [\sigma_x, A] & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_z & p_- \\ p_+ & -p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_+ & -p_z \\ p_z & p_- \end{pmatrix}$$

$$A\sigma_x = \begin{pmatrix} p_z & p_- \\ p_+ & -p_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_- & p_z \\ -p_z & p_+ \end{pmatrix}$$

$$[\sigma_x, A] = \begin{pmatrix} p_+ - p_- & -2p_z \\ 2p_z & p_- - p_+ \end{pmatrix} = 2\begin{pmatrix} i p_y & -p_z \\ p_z & -i p_y \end{pmatrix} = 2i\left(p_y\sigma_z - p_z\sigma_y\right)$$

e $$[\sigma_x', \vec{\alpha}\cdot\vec{p}] = 2i\begin{pmatrix} 0 & p_y\sigma_z - p_z\sigma_y \\ p_y\sigma_z - p_z\sigma_y & 0 \end{pmatrix} = 2i\left(p_y\alpha_z - p_z\alpha_y\right)$$

b) $$[\sigma_x', \beta] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} m_0c^2+V & c\,\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \\ c\,\vec{\sigma}\cdot\vec{p} & -m_0c^2+V \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\end{pmatrix}$$

u

$$V\Psi_1 + c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\Psi_2 = \varepsilon\Psi_1$$
$$V\Psi_2 + c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\Psi_1 = (\varepsilon + 2m_0c^2)\Psi_2$$

nde $\varepsilon = E - m_0c^2$ é a energia total menos a parte do repouso.

Da segunda equação obtemos

$$\Psi_2 = (\varepsilon + 2m_0c^2 - V)^{-1}\, c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\,\Psi_1$$

que substituimos na primeira:

$$\varepsilon\Psi_1 = V\Psi_1 + c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})(\varepsilon - V + 2m_0c^2)^{-1}c\,(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\,\Psi_1$$

No limite não relativístico aproximamos

$$\frac{c^2}{2m_0c^2+(\varepsilon-V)} = \frac{c^2}{2m_0c^2}\,\frac{1}{1+\frac{\varepsilon-V}{2m_0c^2}} \simeq \frac{1}{2m_0}\left[1-\frac{\varepsilon-V}{2m_0c^2}\right]$$ e obtemos

$$\varepsilon\Psi_1 = V\Psi_1 + \frac{1}{2m_0}(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\left[1-\frac{\varepsilon-V}{2m_0c^2}\right](\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\,\Psi_1$$

Usando agora a relação $(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B}) = \vec{A}\cdot\vec{B} + i\vec{\sigma}\cdot(\vec{A}\times\vec{B})$ temos

1) $(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})(\vec{\sigma}\cdot\vec{p}) = p^2$

2) $(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})V(\vec{\sigma}\cdot\vec{p}) = (\vec{\sigma}\cdot\vec{p}V)(\vec{\sigma}\cdot\vec{p}) = \vec{\sigma}\cdot(V\vec{p} - i\hbar\nabla V)(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})$

$$= Vp^2 - i\hbar\left[\nabla V\cdot\vec{p} + i\vec{\sigma}\cdot(\nabla V\times\vec{p})\right]$$

, que resulta em

$$\varepsilon\Psi_1 = \left(\frac{p^2}{2m_0}+V\right)\Psi_1 - \frac{1}{4m_0^2c^2}\left\{(\varepsilon-V)p^2 + i\hbar\left[(\nabla V)\cdot\vec{p} + i\vec{\sigma}\cdot(\nabla V\times\vec{p})\right]\right\}\Psi_1$$

(7)

Fazemos agora mais uns pequenos ajustes:

a) em "ordem zero" $\mathcal{E}\Psi_1 = \left(\frac{p^2}{2m_0} + V\right)\Psi_1$ é a Eq de Schrödinger.

Então podemos aproximar $(\mathcal{E}-V)\,p^2 \simeq \left(\frac{p^2}{2m_0}\right)p^2 = p^4/2m_0$

b) Como $V = V(r)$; $\nabla V = \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{r} = \frac{dV}{dr}\hat{r}$ e $(\nabla V\cdot\nabla) = \frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r}$ e

$\nabla = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}(\,) + \hat{\varphi}(\,)$

$$\mathcal{E}\Psi_1 = \left[\frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + V(r) - \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{4m_0^2c^2}\hbar\vec{\sigma}\cdot\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{r}\times\mathbf{p}\right)\right]$$

identificando $\mathbb{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$

$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ obtemos finalmente

$$\mathcal{E}\Psi_1 = \Bigg[\underbrace{\left(\frac{p^2}{2m_0} + V(r)\right)}_{H_0} \underbrace{- \frac{p^4}{8m_0^3c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\vec{S}\cdot\vec{L}}_{W_{so}} \underbrace{- \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r}}_{W_D}\Bigg]\Psi_1$$

$W_{mv} \downarrow$ termo cinético

$W_{so} \downarrow$ termo spin-órbita

$W_D \downarrow$ termo de Darwin

O termo de Darwin pode ainda ser re-escrito como

$$+\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2 V$$

que é sua forma mais usual, como mostramos a seguir.

~~Veja que $(\nabla V)\cdot\mathbf{p}\Psi_1 =$~~

~~$-i\hbar(\nabla V)\cdot(\nabla\Psi) = \nabla\cdot\left[-i\hbar\nabla V\Psi_1\right] + i\hbar(\nabla^2 V)\Psi_1 = i\hbar(\nabla^2 V)\Psi_1$, pois o "termo de superfície" $\to 0$.~~

Termo de Darwin

Para o potencial Coulombiano $V(r) = -\frac{e^2}{r}$, $\frac{dV}{dr} = \frac{e^2}{r^2}$ e

a correção em primeira ordem no estado $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$ é

$$\Delta E = -\frac{\hbar^2 e^2}{4m_0^2c^2} \int |Y_{lm}|^2 d\Omega \int_0^\infty R \frac{\partial R}{\partial r} \frac{1}{r^2} r^2 dr$$

$$= -\frac{\hbar^2 e^2}{4m_0^2c^2} \int_0^\infty \frac{1}{2} \frac{d}{dr}(R^2)\, dr = +\frac{\hbar^2 e^2}{8m_0^2c^2} R^2(0) \qquad (R(\infty)=0)$$

Veja que $R_{nl}(0) \neq 0$ apenas quando $l=0 \Rightarrow$ só orbitais s são afetados.
Dessa forma, o termo de Darwin pode ser re-escrito como

$$W_D = -\frac{\hbar^2 e^2}{8\, m_0^2c^2} \nabla^2\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m_0^2c^2} \delta(\vec{r})$$

pois

$$\int \psi^* W_D \psi \, d^3r = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m_0^2c^2} |\psi(0)|^2 = \frac{\hbar^2 \pi e^2}{2m_0^2c^2} \underbrace{|Y_{lm}(0,0)|^2}_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2l+1}{\pi}}\,\delta_{m0}} \underbrace{R_{nl}^2(0)}_{R_{n0}^2(0)\,\delta_{l0}}$$

$$= \frac{\hbar^2 e^2}{8m_0^2c^2} R_{n0}^2(0)\, \delta_{m0}\, \delta_{l0}$$

$$\Rightarrow \quad W_D = \frac{\hbar^2 e^2}{8m_0^2c^2} \nabla^2 V = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m_0^2c^2} \delta(\vec{r}) \quad \text{p/}$$

o potencial de Coulomb.

Veja Condon - Shortley -
The theory of Atomic Spectra, pg. 130

OBS 1: Re-escrevendo

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2\right]\psi = \left[-i\hbar c\,\vec{\alpha}\cdot\nabla + \beta m_0 c^2\right]\psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial (ct)} + i\hbar\vec{\alpha}\cdot\nabla\psi - \beta m_0 c\psi = 0$$

$$x^0 = ct\,,\quad x^1 = x\,,\quad x^2 = y\,,\quad x^3 = z$$

$\frac{\partial}{\partial x^0} = \partial_0\,,\quad \frac{\partial}{\partial x^1} = \partial_1\,,$ etc e multiplicando

tudo por β $(\beta^2 = 1)$,

$$i\hbar\left[\beta\partial_0 + \beta\alpha_x\partial_1 + \beta\alpha_y\partial_2 + \beta\alpha_z\partial_3\right]\psi - m_0 c\psi = 0$$

$$\gamma^0 \equiv \beta$$
$$\gamma^1 \equiv \beta\alpha_x \qquad \gamma^2 \equiv \beta\alpha_y \qquad \gamma^3 \equiv \beta\alpha_z$$

$$\boxed{i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\psi - m_0 c\psi = 0}$$

Em alguns livros usa-se a notação $\gamma^\mu\partial_\mu = \not{\partial}$ e

a equação fica $(i\hbar\not{\partial} - m_0 c)\psi = 0$.

OBS. 2 Em 1-D $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-i\hbar\sigma_1\frac{\partial}{\partial x} + mc^2\sigma_0\right)\psi$ $\quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Em 2-D $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m_0 c^2$ com α_x e α_y apenas, mas matrizes 4x4, como no caso 3-D.

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Algebra de Clifford

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\eta^{\mu\nu} \quad ; \quad \eta^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\gamma_\mu = \eta_{\mu\nu} \gamma^\nu$$

$$(\gamma^0)^2 = 1 \qquad (\gamma^k)^2 = -1$$

$$\gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0$$

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\psi = 0$$

$$\psi^\dagger (i\gamma^{\mu\dagger} \overleftarrow{\partial}_\mu + m) = 0 \quad \rightarrow \quad \psi^\dagger [i \overleftarrow{\partial}_\mu \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0 + m] = 0$$

$$\downarrow$$

$$\psi^\dagger [i \overleftarrow{\partial}_\mu \gamma^0 \gamma^\mu + m\gamma^0] = 0$$

$$\bar{\Psi} = \Psi^{+} \gamma^{0}$$

$$\Psi^{+} \gamma^{0} (i \gamma^{\mu} \vec{\partial}_{\mu} - m) \Psi + \Psi^{+} (i \overleftarrow{\partial}_{\mu} \gamma^{0} \gamma^{\mu} + \gamma^{0} m) \Psi = 0$$

$$\bar{\Psi} \gamma^{\mu} \vec{\partial}_{\mu} \Psi + \bar{\Psi} \overleftarrow{\partial}_{\mu} \gamma^{\mu} \Psi = 0$$

$$\partial_{\mu} (\underbrace{\bar{\Psi} \gamma^{\mu} \Psi}_{J^{\mu}}) = 0$$

$$J^{0} = \bar{\Psi} \gamma^{0} \Psi = \Psi^{+} \Psi$$

$$J^{k} = \bar{\Psi} \gamma^{k} \Psi = \Psi^{+} \gamma^{0} \gamma^{k} \Psi = \Psi^{+} \alpha^{k} \Psi$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^{+} \Psi) = \nabla \cdot (\Psi^{+} \vec{\alpha} \Psi)$$

Interpretação e Ordens de Grandeza

1) W_{mv}

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \quad \text{e}$$

$$K = E - m_0c^2 = \text{energia cinética}$$

Para $m_0c^2 >> pc$

$$K \simeq m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} - m_0c^2 = \frac{p^2}{2m_0} - \underbrace{\frac{p^4}{8m_0^3c^2}}_{W_{mv}}$$

$$\frac{W_{mv}}{H_0} \sim \frac{p^4/8m_0^3c^2}{p^2/2m_0} = \frac{p^2}{4m_0^2c^2} = \frac{1}{4}\left(\frac{v}{c}\right)^2$$

Para o estado fundamental temos que $v = \frac{e^2}{\hbar}$; $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0e^2}$; $E_I = \frac{m_0e^4}{2\hbar^2}$

e

$$\frac{W_{mv}}{H_0} \sim \left(\frac{v}{c}\right)^2 = \frac{e^4}{\hbar^2c^2} = \alpha^2 \quad \text{onde}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137} \equiv \text{constante de estrutura fina}}$$

OBS: Pelo modelo de Bohr $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$

e $v^2 = \frac{e^2}{mr}$. Usando $r = a_0$, $v^2 = \frac{e^2me^2}{m\hbar^2} = \frac{e^4}{\hbar^2}$

2) W_{SO} O elétron move-se no campo eletrostático $\mathbb{E}$ do próton.

No referencial do elétron as transf. de Lorentz mostram que aparece um campo magnético dado por $\mathbb{B}' \simeq -\frac{1}{c^2}\mathbb{v} \times \mathbb{E}$

O spin do elétron sente esse campo e a energia de interação é

$$W' = -\vec{M}_s \cdot \vec{B}' \quad \text{onde}$$

$$\vec{M}_s = \text{momento magnético do elétron} = \frac{q}{m}\vec{S}$$

como $\mathbb{E} = -\frac{1}{q}\nabla V = -\frac{1}{q}\frac{dV}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r}$

$q\mathbb{E} = \mathbb{F} = -\nabla V$

$V = -\frac{e^2}{r}$ $\quad \frac{dV}{dr} = \frac{e^2}{r^2}$

$\phi = \frac{e}{r}$

$$\vec{B}' = \frac{1}{qc^2}\frac{dV}{dr}\frac{1}{r}\vec{v}\times\vec{r} = -\frac{1}{m_0qc^2}\frac{dV}{dr}\frac{1}{r}\vec{L}$$

$$W' = +\frac{1}{m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{e^2}{m_0^2c^2}\frac{1}{r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

note que o fator 1/2 NÃO aparece!

$$\frac{W_{SO}}{H_0} \sim \frac{\frac{e^2}{m_0^2c^2a_0^3}\hbar^2}{\frac{e^2}{a_0}} = \frac{\hbar^2}{m_0^2c^2a_0^2} = \frac{e^4}{c^2\hbar^2} = \alpha^2$$

3) W_D

O potencial eletrostático satisfaz a equação $\nabla^2\phi = -\rho/\epsilon_0$.

Para uma carga pontual na origem, $\rho = q\,\delta(\mathbf{r})$ e sabemos que $\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Portanto, $\nabla^2\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\,\delta(\mathbf{r})$. Então,

$$W_D = -\frac{\hbar^2e^2}{8m_0^2c^2}\nabla^2\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{\hbar^2e^2\pi}{2m_0^2c^2}\delta(\mathbf{R})$$

No estado fundamental podemos estimar

$$\langle W_D\rangle = \int \psi_{100}^*(\mathbf{r})\,W_D\,\psi_{100}(\mathbf{r})\,d^3r = \frac{\hbar^2e^2\pi}{2m_0^2c^2}|\psi_{100}(0)|^2 \simeq \frac{\hbar^2e^2\pi}{2m_0^2c^2}\frac{1}{a_0^3}$$

$$= m_0c^2\frac{\pi}{2}\alpha^4$$

OBS. Note que $\psi_{nem}(0) \neq 0$ só p/ $l=0$

como $H_0 \sim \frac{e^2}{a_0} = m_0^2c^2\alpha^2$

$$\frac{\langle W_D\rangle}{H_0} \sim \alpha^2$$

OBS. Na equação de Dirac a interação do e^- com o próton é local. A interação do e^- em $\mathbf{r}$ é $V(r)$. Na aproximação não relativística acabam aparecendo correções não-locais, da ordem $\lambda_c = \hbar/mc$. Então

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \int f(|\vec{\rho}|)\, V(\vec{r}+\vec{\rho})\, d^3\rho \quad ; \quad V(\vec{r}) = \frac{-e^2}{r}$$

$$\text{com} \int f(|\vec{\rho}|)\, d^3\rho = 1$$

Se $f(|\vec{\rho}|) = \delta(\vec{\rho})$ teremos $V(\vec{r})$ de volta. Em geral podemos fazer

$$\int f(\rho)\, V(\vec{r}+\vec{\rho})\, d^3\rho \simeq V(\vec{r}) + \underbrace{\int f(\rho)\,\vec{\rho}}_{=0}\, V'(r)\, d^3r + \frac{1}{2} V'' \int \rho^2 f(\rho)$$

$$\approx V(\vec{r}) + a\nabla^2 V\, \lambda_c^3$$

$$\approx V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{m^2c^2} \nabla^2 V$$

$$\nabla \cdot \mathbb{E} = \rho/\epsilon_0 \qquad \text{p/} \quad \rho = +e\,\delta(\mathbb{R}) \qquad \mathbb{E} = -\nabla\phi$$

$$\nabla^2\phi = \frac{-e}{\epsilon_0}\,\delta(\mathbb{R}) \qquad \text{e} \qquad \phi = \frac{+e}{4\pi\epsilon R}$$

$$\nabla^2\left(\frac{1}{R}\right) = -4\pi\,\delta(\mathbb{R})$$

Os termos de estrutura hiperfina

O próton, além de produzir seu campo eletrostático e induzir um campo magnético $\mathbb{B}'$, também tem spin, que funciona como um pequeno campo magnético que vai também interagir com o spin do elétron. Podemos calcular esses termos introduzindo esse pequeno campo magnético extra na eq. de Schrödinger. Como campo é mesmo muito fraco não é necessário tratar a eq. de Dirac.

O momento magnético do próton é

$$\vec{M}_I = \frac{g_p \mu_n \vec{I}}{\hbar} = \frac{q}{M_p}\left(\frac{g_p}{2}\right)\vec{I}$$

g_p = fator giromagnético do próton ≈ 5.6

μ_n = magneton de Bohr $= \dfrac{q\hbar}{2M_p}$

$\vec{I}$ = spin do próton

O potencial vetor produzido por um momento magnético (que classicamente vem de uma distribuição localizada de corrente) é

$$\vec{A}_I = \frac{\mu_0}{4\pi}\,\frac{\vec{M}_I \times \mathbb{r}}{r^3}$$

e a Hamiltoniana do elétron fica

$$H = \frac{1}{2m_e}\left[\mathbb{P} - q\vec{A}_I\right]^2 + qU(\mathbb{R}) - \underbrace{\frac{2\mu_B}{\hbar}}_{\vec{M}_S = \text{mom. mag. do elétron}}\vec{S}\cdot\left(\nabla\times\vec{A}_I\right)$$

$$H \simeq \left[\frac{\mathbb{P}^2}{2m_e} + q\,U(\mathbb{R})\right] - \frac{q}{2m_e}\left(\mathbb{P}\cdot\mathbb{A}_I + \mathbb{A}_I\cdot\mathbb{P}\right) - \vec{M}_S\cdot\left(\nabla\times\vec{A}_I\right)$$

Como $\nabla\cdot\vec{A}_I = 0$, $[\mathbb{P}, \mathbb{A}_I] = 0$ e podemos escrever

$$-\frac{q}{2m_e}\left(\mathbb{P}\cdot\mathbb{A}_I + \mathbb{A}_I\cdot\mathbb{P}\right) = -\frac{q}{m_e}\,\mathbb{P}\cdot\left(\vec{M}_I\times\mathbb{R}\right)\frac{\mu_0}{4\pi R^3}$$

$$= -\frac{q\mu_0}{4\pi m_e R^3}\,\vec{M}_I\cdot\left(\mathbb{R}\times\mathbb{P}\right) = -\frac{\mu_0 q}{4\pi m_e}\,\frac{1}{R^3}\,\vec{M}_I\cdot\vec{L}$$

Também

$$\vec{M}_S\cdot\left(\nabla\times\vec{A}_I\right) = M_{Si}\,\varepsilon_{ijk}\,\partial_j\left[\frac{\mu_0}{4\pi}\,\varepsilon_{klm}\,M_{Il}\,\frac{r_m}{r^3}\right]$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi}M_{Si}M_{Il} * \partial_j\left[\delta_{im}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jm}\right]\frac{r_m}{r^3}$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi}M_{Si}M_{Ij}\,\partial_j\left(\frac{r_i}{r^3}\right) - \frac{\mu_0}{4\pi}M_{Si}M_{Ii}\,\partial_j\left(\frac{r_j}{r^3}\right)$$

O segundo termo dá zero, pois $\sum_j \partial_j\left(\frac{r_j}{r^3}\right) = \frac{3}{r^3} - \frac{3r_j}{r^4}\frac{r_j}{r} = \frac{3}{r^3} - \frac{3r^2}{r^5} = 0$

O primeiro termo dá $\partial_j\left(\frac{r_i}{r^3}\right) = \frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_ir_j}{r^5}$ e

$$\vec{M}_S\cdot\left(\nabla\times\vec{A}_I\right) = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\frac{\vec{M}_S\cdot\vec{M}_I}{r^3} - \frac{3\left(\vec{M}_S\cdot\hat{r}\right)\left(\vec{M}_I\cdot\hat{r}\right)}{r^3}\right]$$

As correções hiperfinas totais ficam:

$$\boxed{W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left\{\frac{q}{m_e R^3}\,\vec{L}\cdot\vec{M}_I + \frac{1}{r^3}\left[\vec{M}_S\cdot\vec{M}_I - 3\left(\vec{M}_I\cdot\hat{r}\right)\left(\vec{M}_S\cdot\hat{r}\right)\right] + \frac{8\pi}{3}\vec{M}_S\cdot\vec{M}_I\,\delta(\mathbb{R})\right\}}$$

OBS. VEJA O COMPLEMENTO A_{XII} DO COHEN PARA UMA DERIVAÇÃO DO ÚLTIMO TERMO

EFEITO DOS TERMOS DE ESTRUTURA FINA EM $N=2$

Como veremos abaixo, W_f não remove degenerescências do estado $1s$ $(n=1, \ell=0)$

Assim, trataremos primeiro o caso $n=2$, $2s$ e $2p$.

A energia não perturbada é dada por $E_2 = -\frac{E_I}{4} = \frac{-\mu e^4}{8\hbar^2} = -\frac{1}{8}\mu c^2\alpha^2$

onde $\alpha = e^2/\hbar c$; μ = massa reduzida. Em 1ª ordem a correção de W_f é dada pelos auto-valores da matriz de W_f no sub-espaço degenerado.

Degenerescência do nível 2

BASE $|n, \ell, s, i, m_\ell, m_s, m_i\rangle$ $\rightarrow$ $\begin{cases} |2, 0, s=\frac{1}{2}, i=1/2 ; 0, \pm 1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow g=4 \\ |2, 1, s=1/2, i=1/2 ; m_\ell=-1,0,1, \pm 1/2, \pm 1/2\rangle \rightarrow g=12 \end{cases}$

$$\Rightarrow \quad g_{n=2} = 16$$

Como W_f não envolve o spin do próton, podemos tomar $g=8$ e no final multiplicar as deg. por 2.

1) $[W_f, \mathbb{L}^2] = 0$

(a) $[\mathbb{L}^2, \mathbb{P}^2] = 0 \Rightarrow [\mathbb{L}^2, \mathbb{P}^4] = 0$; $[\mathbb{L}, \mathbb{P}^2] = [\mathbb{L}, \mathbb{P}^4] = 0$

(b) $[\mathbb{L}^2, R] = 0$ e $[\mathbb{L}, \mathbb{L}] = [\mathbb{L}, \mathbb{S}] = 0$, ASSIM

$$[\mathbb{L}^2, W_{SO}] = [\mathbb{L}^2, W_{mv}] = [\mathbb{L}^2, W_D] = 0$$

Assim,

$$\langle n\ l\ s\ m_l\ m_s | W_f | n'\ l'\ s'\ m_l'\ m_s' \rangle = 0 \quad \text{se} \quad l \neq l'.$$

e ficamos com

$$(W_f)_{n=2} = \begin{array}{c|c|c|} & 2s & 2p \\ \hline 2s & 2\times 2 & 0 \\ \hline 2p & 0 & 6\times 6 \\ \hline \end{array}$$

MATRIZ NO SUB-ESPAÇO 2s (notação $|n\ l\ s\ m_l\ m_s\rangle$)

(a) W_{SO} : $\langle 2\ 0\ 1/2\ 0\ \pm 1/2 | f(R)\, \mathbf{L}\cdot\mathbf{S} | 2\ 0\ 1/2\ 0\ \pm 1/2 \rangle = 0$

pois os termos em L_x e $L_y \rightarrow L_+$ e L_- e $L_z \sim m\hbar$ com $m=0$.

(b) W_{mv} : $-\dfrac{1}{8\mu^3 c^2} \langle \pm 1/2 | \mathbf{P}^4 | \pm 1/2 \rangle$

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + V(R) = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{R} \Rightarrow P^2 = 2\mu\,(H_0 + e^2/R)$$

$$P^4 = 4\mu^2 \left[H_0^2 + H_0 \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R} H_0 + \frac{e^4}{R^2} \right] \Rightarrow \boxed{(W_{mv}) \text{ vai ser diagonal em } 2s}$$

(c) W_D : $\dfrac{4\pi e^2 \hbar^2}{8\mu^2 c^2} \langle \pm 1/2 | \delta(R) | \pm 1/2 \rangle = \dfrac{4\pi e^2 \hbar^2}{8\mu^2 c^2} |\psi(0)|^2 \Rightarrow \boxed{(W_D) \text{ t.b. vai ser diagonal em } 2s}$

Temos que

$$\psi_{2,0,0,1/2,\pm 1/2} = Y_0^0 \, R_{2,0} \, |\pm\rangle$$

$$R_{2,0}(r) = 2\,(2a_0)^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

Como as integrais angulares estão normalizadas, teremos que calcular integrais do tipo

$$\int_0^\infty r^q \, r^2 \, |R_{2,\ell}|^2 \, dr \quad ; \quad q \geq -2$$

que vão se reduzir a integrais como

$$I(k,p) \equiv \int_0^\infty r^k e^{-pr/a_0} \, dr \; ; \; k \geq 0 \; .$$ Fazendo $u = r^k$, $du = k r^{k-1} dr$, $dv = e^{-pr/a_0} dr$, $v = -\frac{a_0}{p} e^{-pr/a_0}$

$$= -\frac{a_0}{p} r^k e^{-pr/a_0}\Big|_0^\infty + \frac{a_0 k}{p}\int_0^\infty r^{k-1} e^{-pr/a_0} \, dr = \frac{a_0 k}{p} I(k-1, p)$$

$$= \left(\frac{a_0 k}{p}\right)\left(\frac{a_0 (k-1)}{p}\right) I(k-2, p) \quad \text{etc.}$$

Como $I(0,p) = a_0/p$

$$\boxed{I(k,p) = \left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1} k!}$$

Vamos usar $E_n = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{\mu^2 c^2 \alpha^2}{2n^2}$, pois $E_I = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{\mu c^2}{2}\left(\frac{e^2}{c^2\hbar^2}\right)$

$$(W_{mv})_{l=0} = -\frac{4\mu^2}{8\mu^3c^2}\langle 2\,0\,1/2;\,0\pm1/2 \,|\, H_0^2 + \frac{e^2}{R}H_0 + H_0\frac{e^2}{R} + \frac{e^4}{R^2} \,|\, 2\,0\,1/2;\,0\pm 1/2\rangle$$

$$= -\frac{4\mu^2}{8\mu^3c^2}\left[\left(-\frac{1}{8}\mu c^2\alpha^2\right)^2 + 2e^2\left(-\frac{1}{8}\mu c^2\alpha^2\right)\left\langle \frac{1}{R}\right\rangle + e^4\left\langle\frac{1}{R^2}\right\rangle\right]_{\text{DIAGONAL}}$$

$$\left\langle\frac{1}{R}\right\rangle = \int \frac{r^2}{r}\left(\frac{4}{(2a_0)^3}\right)e^{-r/a_0}\left(1-\frac{r}{a_0}+\frac{r^2}{4a_0^2}\right)dr$$

$$= \frac{4}{8a_0^3}\left[I(1,1) - \frac{1}{a_0}I(2,1) + \frac{1}{4a_0^2}I(3,1)\right]$$

$$= \frac{1}{2a_0^3}\left(a_0^2 - \frac{2a_0^3}{a_0} + \frac{6a_0^4}{4a_0^2}\right) = \frac{1}{4a_0}$$

$$\left\langle\frac{1}{R^2}\right\rangle = \frac{1}{2a_0^3}\left(I(0,1) - \frac{1}{a_0}I(1,1) + \frac{1}{4a_0^2}I(2,1)\right)$$

$$= \frac{1}{2a_0^3}\left[a_0 - \frac{a_0^2}{a_0} + \frac{2a_0^3}{4a_0^2}\right] = \frac{1}{4a_0^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\hbar^2c^2e^2}{\mu e^4c^2} = \frac{e^2}{\mu\alpha^2c^2}$$

$$(W_{mv})_{l=0} = -\frac{1}{2\mu c^2}\left[\frac{\mu^2c^4\alpha^4}{64} - \frac{e^2\mu c^2\alpha^2}{16a_0} + \frac{e^4}{4a_0^2}\right]$$

$$= -\frac{1}{2\mu c^2}\left[\frac{\mu^2c^4\alpha^4}{64} - \frac{\mu^2\alpha^4c^4}{16} + \frac{\mu^2\alpha^4c^4}{4}\right]$$

$$= -\frac{\mu c^2\alpha^4}{128}(1-4+16) = -\frac{13}{128}\mu c^2\alpha^4 \quad //$$

$$(W_D)_{\ell=0} = \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{8\mu^2c^2}\cdot\left[\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{4}{8a_0^3}\right] = \frac{\hbar^2 e^2}{16\mu^2c^2a_0^3} = \frac{\hbar^2\ \mu^3\alpha^6c^6e^2}{16\mu^2c^2e^6}$$

$$= \frac{c^2\alpha^4\mu}{16} = \frac{8c^2\mu\alpha^4}{128} \Rightarrow (W_f)_{\ell=0} = -\frac{5}{128}\mu c^2\alpha^4$$

MATRIZ NO SUB-ESPAÇO 2P

$$\boxed{R_{21} = (2a_0)^{-3/2}(3)^{-1/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}}$$

$\Rightarrow$ 1) $(W_D)_{\ell=1} = 0$

$\Rightarrow$ 2) $(W_{mv})_{\ell=1} = -\frac{1}{2\mu c^2}\left[\frac{\mu^2c^4\alpha^4}{64} - \frac{\mu e^2c^2\alpha^2}{4}\left\langle\frac{1}{R}\right\rangle + e^4\left\langle\frac{1}{R^2}\right\rangle\right]$ DIAGONAL em m, m'

$$\left\langle\frac{1}{R}\right\rangle = \int_0^\infty \frac{r^2}{r}\left[\frac{1}{8a_0^3}\frac{1}{3}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/a_0}\right]dr = \frac{1}{24a_0^5}\int_0^\infty r^3e^{-r/a_0}dr = \frac{a_0^4\,6}{24a_0^5}$$

$$= \frac{1}{4a_0}$$

$$\left\langle\frac{1}{R^2}\right\rangle = \frac{1}{24a_0^5}\int_0^\infty r^2e^{-r/a_0}dr = \frac{a_0^3\cdot 2}{24a_0^5} = \frac{1}{12a_0^2}$$

$\frac{128}{3}$ $\overline{384}$

$$(W_{mv})_{\ell=1} = -\frac{1}{2\mu c^2}\left[\frac{\mu^2c^4\alpha^4}{64} - \frac{\mu^2c^4\alpha^4}{16} + \frac{\mu^2c^4\alpha^4}{12}\right] = -\frac{\mu c^2\alpha^4}{384}(3-12+16)$$

$$= -\frac{7}{384}\mu c^2\alpha^4 .$$

$\Rightarrow$ 3) $(W_{so})_{\ell=1}$; $W_{so} = \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{R}\frac{\partial V}{\partial R}\,\mathbb{L}\cdot\mathbb{S} = \frac{e^2}{2\mu^2c^2}\frac{1}{R^3}\,\mathbb{L}\cdot\mathbb{S}$

$$= \xi(R)\,\mathbb{L}\cdot\mathbb{S}$$

O valor médio da parte radial é

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2\mu^2c^2}\cdot\frac{1}{8a_0^3}\frac{1}{3a_0^2}\underbrace{\int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0}\frac{r^2\,dr}{r^3}}_{I(1,1)=\;a_0^2}$$

$$= \frac{e^2}{48\mu^2c^2a_0^3} = \frac{\mu c^2\alpha^4}{48\hbar^2}$$

A parte de $\mathbb{L}\cdot\mathbb{S}$ é mais fácil de calcular na base $\mathbb{J}^2, \mathbb{J}_3$:

Em vez de usar

$|n=2, \ell=1, s=1/2 ; m, m_s\rangle \longrightarrow |n=2, \ell=1, s=1/2 ; J, M\rangle$

como $\ell=1$, $s=1/2$ $\rightarrow$ $J=1/2$ $\quad M=\pm 1/2$
ou
$J=3/2$ $\quad M=\pm 3/2, \pm 1/2$

$\mathbb{J} = \mathbb{L}+\mathbb{S} \rightarrow \mathbb{J}^2 = \mathbb{L}^2+\mathbb{S}^2+2\mathbb{L}\cdot\mathbb{S} \rightarrow \mathbb{L}\cdot\mathbb{S} = \frac{1}{2}(\mathbb{J}^2-\mathbb{L}^2-\mathbb{S}^2)$

que é diagonal nessa base! Todo o resto do cálculo não é afetado, pois não depende do spin ou $\mathbb{L}$. Podemos pensar que todo o cálculo foi feito na base $|n\,\ell\,s\,J\,M\rangle$.

Assim, para $J = 1/2$, $M = \pm 1/2$

$$\langle \mathbb{L} \cdot \mathbb{S} \rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right) - 1(1+1) - \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right) \right] = -\hbar^2$$

Para $J = 3/2$, $M = \pm 1/2, \pm 3/2$

$$\langle \mathbb{L} \cdot \mathbb{S} \rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[\tfrac{3}{2}\left(\tfrac{3}{2}+1\right) - 1(1+1) - \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right) \right] = \hbar^2/2$$

$$\left(W_{SO}\right)_{2p\,(J=1/2)} = -\frac{\mu c^2 \alpha^4}{48} = -\frac{8\,\mu c^2 \alpha^4}{384}$$

$$\left(W_{SO}\right)_{2p\,(J=3/2)} = \frac{\mu c^2 \alpha^4}{96} = \frac{4\,\mu c^2 \alpha^4}{384}$$

Então temos:

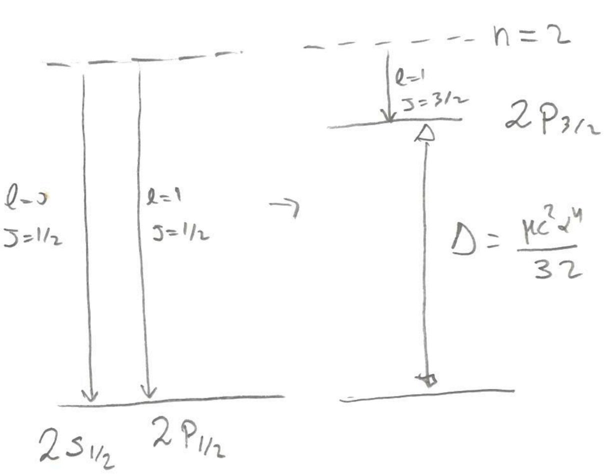
$$\left(W_f\right)_{2s} = \left(W_{mv}\right)_{2s} + \left(W_D\right)_{2s} = -\frac{13}{128}\mu c^2\alpha^4 + \frac{8}{128}\mu c^2\alpha^4 = -\frac{5}{128}\mu c^2\alpha^4$$

$$\left(W_f\right)_{2p\,(J=1/2)} = \left(W_{mv}\right) + \left(W_{SO}\right) = -\frac{7}{384}\mu c^2\alpha^4 - \frac{8}{384}\mu c^2\alpha^4 = -\frac{15}{384}\mu c^2\alpha^4 = -\frac{5}{128}\mu c^2\alpha^4$$

$$\left(W_f\right)_{2p\,(J=3/2)} = \left(W_{mv}\right) + \left(W_{SO}\right) = -\frac{7}{384}\mu c^2\alpha^4 + \frac{4}{384}\mu c^2\alpha^4 = -\frac{3}{384}\mu c^2\alpha^4 = -\frac{1}{128}\mu c^2\alpha^4$$

$$\left(W_f\right)_2 = \mu c^2\alpha^4 \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c|c|c} -\frac{5}{128}\,\mathbb{1}_{2\times2} & & \\ \hline & -\frac{5}{128}\,\mathbb{1}_{2\times2} & \\ \hline & & -\frac{1}{128}\,\mathbb{1}_{4\times4} \end{array}\right] \\ \begin{array}{ccc} \underbrace{\quad}_{\substack{l=0\\J=1/2}} & \underbrace{\quad}_{\substack{l=1\\J=1/2}} & \underbrace{\qquad}_{\substack{l=1\\J=3/2}} \end{array} \end{array}$$

Esquema correções



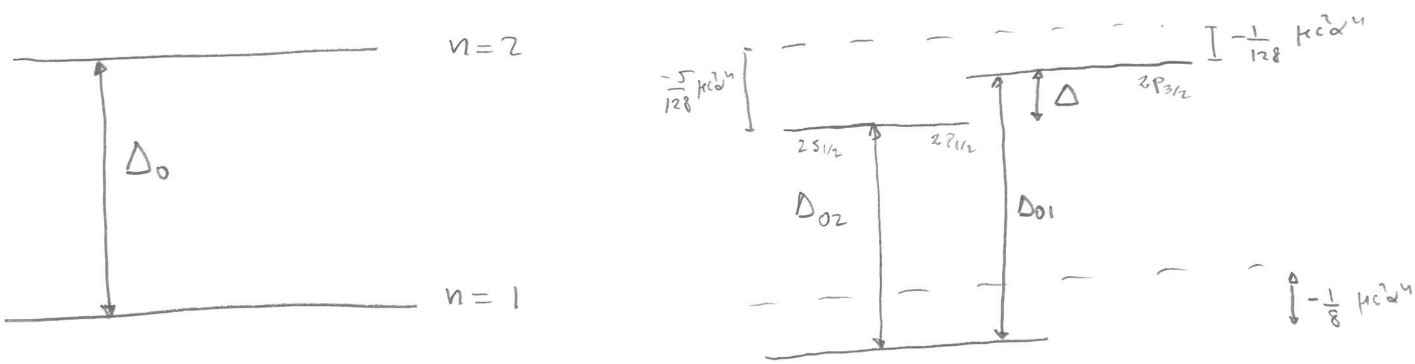
NOTAÇÃO espectroscópica $n l_J$

Para o nível 1s os termos de correção também podem ser calculados e o resultado é

$$\langle W_f \rangle_{n=1} = -\frac{\mu c^2 \alpha^4}{8}$$

∴ Não há quebra de degenerescência, pois $\langle W_{SO} \rangle_{n=1} = 0$.

O esquema completo dos níveis $n=1$ e $n=2$ fica



Para $H = H_0$ a única transição é Δ_0

Para $H = H_0 + W_f$ temos Δ, Δ_{02}, Δ_{01}

<u>valores numéricos</u>

$\Delta_0 = 10.204\,eV$, $\nu = \Delta_0 / h = 2,462\ 10^{15}\ Hz$, $\lambda = \frac{c}{\nu} = 1218\ \text{Å}$

$$\Delta_{01} = \left(E_2 - \frac{\mu c^2\alpha^4}{128}\right) - \left(E_1 - \frac{\mu c^2\alpha^4}{8}\right) = \Delta_0 + \frac{15\mu c^2\alpha^4}{128} = (10.204 + 1.7\times10^{-4})\ eV$$

$$\Delta_{02} = \left(E_2 - \frac{5\mu c^2\alpha^4}{128}\right) - \left(E_1 - \frac{\mu c^2\alpha^4}{8}\right) = \Delta_0 + \frac{11\mu c^2\alpha^4}{128} = (10.204 + 1.2\times10^{-4})\ eV$$

$$\Delta = \frac{1}{32}\mu c^2\alpha^4 \approx 4.5\times10^{-5}\ eV$$

$\lambda_0 = 1216 \ \mathring{A}$, $\nu_0 = 2{,}462 \times 10^{15}$ Hz

$\lambda_{01} = (1216 - 0.02) \ \mathring{A}$

$\lambda_{02} = (1216 - 0.014) \ \mathring{A}$

$\lambda = 2{,}74$ cm , $\nu = 1.09 \times 10^{10}$ Hz

EFEITOS DA ESTRUTURA HIPERFINA

$$W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\left\{ \frac{q}{m_e R^3} \mathbb{L}\cdot M_I + \frac{1}{R^3}\left[\vec{M}_s\cdot\vec{M}_I - 3(\vec{M}_I\cdot\hat{\mathbb{r}})(\vec{M}_s\cdot\hat{\mathbb{r}})\right] + \frac{8\pi}{3}\vec{M}_s\cdot\vec{M}_I\,\delta(\mathbb{R})\right\}$$

Nível $n=1$

- como $l=m=0$, o termo $\mathbb{L}\cdot\vec{M}_I$ não contribui
- mostraremos a seguir que o segundo termo, de interação dipolo-dipolo, t.b. não contribui

$$\psi_{100}(\mathbb{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{2}{(a_0)^{3/2}}e^{-r/a_0} \quad ; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad ; \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$\mu = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p} \simeq m_e\left(1 - \frac{m_e}{M_p}\right)$$

- Agora o spin do próton é importante e a degenerescência do estado não perturbado é 4.

$$\vec{M}_I = \frac{g_p q}{2M_p}\vec{I} \quad ; \quad \vec{M}_s = -\frac{q}{m_e}\vec{S} \quad ; \quad q = e\sqrt{4\pi\epsilon_0}, \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}$$

$$\langle n=1, l=m=0, m_s' m_I' \,|\, -\frac{2\mu_0}{3}\vec{M}_I\,\vec{M}_s\,\delta(\mathbb{R})\,|\, n=1, l=m=0, m_s, m_I\rangle$$

$$= -\frac{2}{3}\mu_0\left(-\frac{g_p}{2M_p m_e}e^2 4\pi\epsilon_0\right)\frac{1}{4\pi}\frac{4}{a_0^3}\langle m_s' m_I' \,|\, \vec{I}\cdot\vec{S}\,|\, m_s\, m_I\rangle$$

$$= \frac{4}{3} c^2 \frac{e^2 g_p}{M_p m_e} \frac{\mu^3 e^6}{\hbar^6} \langle m_s' m_I' | \vec{I} \cdot \vec{S} | m_s m_I \rangle$$

$$= \frac{4 c^2 g_p}{3 M_p m_e} \frac{\alpha^4}{\hbar^2} m_e^3 \left(1 - \frac{m_e}{M_p}\right)^3 \langle m_s' m_I' | \vec{I} \cdot \vec{S} | m_s m_I \rangle \equiv \mathcal{A} \langle m_s' m_I' | \vec{I} \cdot \vec{S} | m_s m_I \rangle$$

Veja que a ordem de grandeza dessa correção é

$$\frac{4}{3} m_e c^2 \left(\frac{m_e}{M_p}\right) g_p \alpha^4 \sim (m_e c^2) \alpha^4 \left(\frac{m_e}{M_p}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{W_{hf}}{E_0} \simeq \alpha^2 \left(\frac{m_e}{M_p}\right)$$

$$\frac{W_{hf}}{W_f} \sim \left(\frac{m_e}{M_p}\right)$$

O termo $\vec{I} \cdot \vec{S}$ é agora calculado na base de auto-estados de F^2 e F_3, onde

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$$

é o momento angular total, pois $l = 0$. Então

$$F^2 = I^2 + S^2 + 2 \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} \quad , \text{ou}$$

$$\mathbb{S}\cdot\mathbb{I} = \frac{1}{2}\left(\mathbb{F}^2 - \mathbb{S}^2 - \mathbb{I}^2\right)$$

Como $s = 1/2$, $i = 1/2$ temos

$$F = 0 \,, \quad M_f = 0$$
$$F = 1 \,, \quad M_f = -1, 0, 1$$

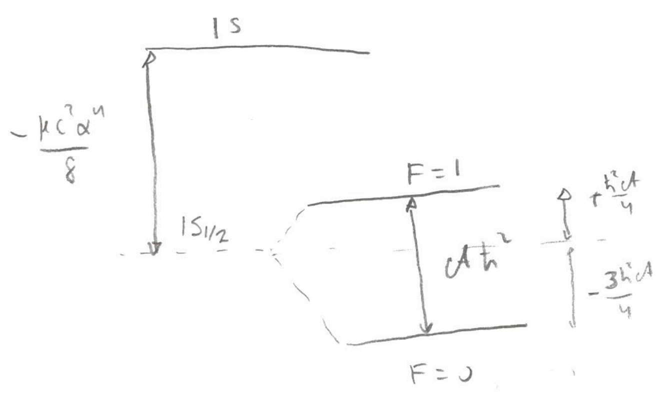
p/ $F = 0$ $\quad \langle \mathbb{S}\cdot\mathbb{I}\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[0 - \frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)\right] = -\frac{3\hbar^2}{4}$

p/ $F = 1$ $\quad \langle \mathbb{S}\cdot\mathbb{I}\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[1(1+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = \frac{\hbar^2}{2}\left(2 - \frac{3}{2}\right) = \hbar^2/4$

$$\Rightarrow \langle W_{hf}\rangle_{\ell=0} = \begin{array}{c|cc} & F=0 & F=1 \\ \hline F=0 & -\frac{3\hbar^2}{4}\mathcal{A} & 0 \\ F=1 & 0 & +\frac{\hbar^2}{4}\mathcal{A}\,\mathbb{1}_{3\times 3} \end{array}$$

$\Rightarrow$ p/ $F = 0$ $\quad \Delta E = -\frac{\mu c^2 \alpha^4}{8} - \frac{3\hbar^2}{4}\mathcal{A}$

p/ $F = 1$ $\quad \Delta E = -\frac{\mu c^2 \alpha^4}{8} + \frac{\hbar^2 \mathcal{A}}{4}$



$\leftarrow$ ESTADO FUND. NÃO DEGENERADO!

Contribuição dos termos dipolo-dipolo

$$\mathcal{D} \equiv \frac{3}{R^3}(\vec{M}_S\cdot\vec{n})(\vec{M}_I\cdot\vec{n}) - \vec{M}_S\cdot\vec{M}_I = \frac{\alpha\beta}{R^3}\left[3(\vec{S}\cdot\vec{n})(\vec{I}\cdot\vec{n}) - \vec{S}\cdot\vec{I}\right]$$

onde $\vec{M}_S \equiv \alpha\vec{S}$ e $\vec{M}_I = \beta\vec{I}$.

$$\mathcal{D} = \frac{\alpha\beta}{R^3}\left[3(S_x\sin\theta\cos\varphi + S_y\sin\theta\sin\varphi + S_z\cos\theta)(I_x\sin\theta\cos\varphi + I_y\sin\theta\sin\varphi + I_z\cos\theta) - \vec{S}\cdot\vec{I}\right]$$

$$;\quad \cos\varphi = \frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\quad;\quad \sin\varphi = +\frac{i}{2}(e^{-i\varphi}-e^{i\varphi})$$

$$= \frac{\alpha\beta}{R^3}\left[3\left(\tfrac{1}{2}S_-\sin\theta\, e^{i\varphi} + \tfrac{1}{2}S_+\sin\theta\, e^{-i\varphi} + S_z\cos\theta\right)\left(\tfrac{1}{2}I_+\sin\theta\, e^{-i\varphi} + \tfrac{1}{2}I_-\sin\theta\, e^{i\varphi} + I_z\cos\theta\right) - S_zI_z - \left(\frac{S_++S_-}{2}\right)\left(\frac{I_++I_-}{2}\right) - \left(\frac{S_+-S_-}{2i}\right)\left(\frac{I_+-I_-}{2i}\right)\right]$$

$$= \frac{\alpha\beta}{R^3}\left[T_0 + T_0' + T_S + T_{-S} + T_I + T_{-I}\right]$$

$$T_0 = S_zI_z(3\cos^2\theta - 1)$$

$$T_0' = (S_+I_- + S_-I_+)\left(\tfrac{3}{4}\sin^2\theta - \tfrac{1}{2}\right) = -(S_+I_- + S_-I_+)\left(\tfrac{3}{4}\cos^2\theta - \tfrac{1}{4}\right)$$

$$T_S = (S_zI_+ + S_+I_z)\left(\tfrac{3}{2}e^{-i\varphi}\sin\theta\cos\theta\right)$$

$$T_{-S} = (S_zI_- + S_-I_z)\,\tfrac{3}{2}e^{i\varphi}\sin\theta\cos\theta$$

$$T_I = S_+I_+\,\tfrac{3}{4}\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}$$

$$T_{-I} = S_-I_-\,\tfrac{3}{4}\sin^2\theta\, e^{+2i\varphi}$$

$$\boxed{\begin{aligned} Y_{20} &= \sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2\pm1} &= \mp\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2\pm2} &= \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}\end{aligned}}$$

$\Rightarrow$ cada $T \sim Y_{2q}$ e p/ o estado fundamental, $\langle\psi_{100}|Y_{2q}\,\xi(R)^{\varepsilon_S\varepsilon_I}|\psi_{100}\rangle$

$$\simeq \int Y_{00}^*\, Y_{2q}\, Y_{00}\, d\Omega = Y_{00}\int Y_{00}^*\, Y_{2q}\, d\Omega = 0$$

Para o nível $n = 2$ temos

a) $l = 0$ (nível 2s)

$\mathbb{J} = \mathbb{L} + \mathbb{S} = \mathbb{S}$; $j = 1/2$ (nível $2S_{1/2}$)

$\mathbb{F} = \mathbb{J} + \mathbb{I}$; $j = 1/2$, $s = 1/2$ $\rightarrow$ $f = 0$, $m_f = 0$

$f = 1$, $m_f = 1, 0, -1$

b) $l = 1$ (nível 2p)

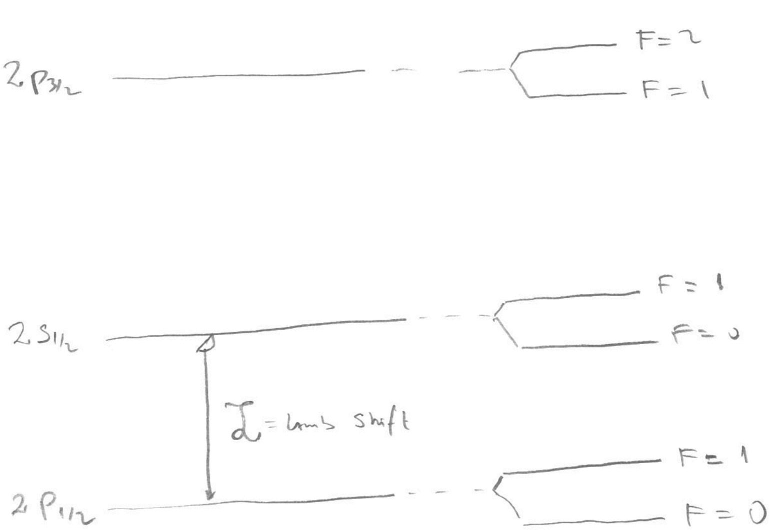
$\mathbb{J} = \mathbb{L} + \mathbb{S}$; $l = 1$, $s = 1/2$ $\rightarrow$ $j = 1/2$ ($2P_{1/2}$)

$j = 3/2$ ($2P_{3/2}$)

$\mathbb{F} = \mathbb{J} + \mathbb{I}$; p/ $j = 1/2$, $i = 1/2$ $\rightarrow$ $f = 1, 0$

p/ $j = 3/2$, $i = 1/2$ $\rightarrow$ $f = 2, 1$

Os níveis $2S_{1/2}$ e $2P_{1/2}$, degenerados com W_h acabam se separando devido ao "Lamb shift", que é uma correção devido a flutuações eletromagnéticas do vácuo. O esquema p/ $n = 2$ fica



$$\nu = \frac{\mathcal{A}\hbar}{2\pi} = 1\,420\,405\,751.768 \pm 0.001 \text{ H}$$

Melhor medida da Física experimental

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 21,1 \text{ cm}$$ e

corresponde à grande maioria da radiação interestelar.

$$\mathcal{L} \sim \frac{1}{10}\left(\frac{\mu c^2 \alpha^4}{32}\right) \approx \mu c^2 \alpha^5$$

separação devido a W_f

EFEITO ZEEMAN : campo mag. constante $\mathbb{B} = B_0 \hat{z}$

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

$$H = H_0 + H_f + H_{hf} + W_Z$$

. H_f provoca um decréscimo global de $-\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4$

. H_{hf} só o termo de contato contribui : $-\frac{2\mu_0}{3} \mathbb{M}_S \cdot \mathbb{M}_I \, \delta(\mathbb{R})$

. $W_Z = -\mathbb{B}_0 \cdot (\mathbb{M}_L + \mathbb{M}_S + \mathbb{M}_I) = \omega_0 (L_z + 2S_z) + \omega_n I_z$

$$\omega_0 = -\frac{q B_0}{2m_e} \qquad \omega_n = \frac{q B_0 g_p}{2M_p} \ll \omega_0$$

$$\mathbb{M}_L = \frac{q}{2m_e} \mathbb{L} \qquad \mathbb{M}_S = \frac{q}{2m_e} \cdot 2 \cdot \mathbb{S} \qquad \mathbb{M}_I = \frac{q}{2M_p} \cdot g_p \, \mathbb{I}$$

1) Desprezamos ω_n

2) como $l=0$ o termo em L_z não contribui

3) H_f é simples, pois só depende de $\mathbb{R}$ e só desloca os níveis

$$\langle n=0, l=0, m=0, m_s', m_i' \,|\, H_f + H_{hf} + W_Z \,|\, n=0, l=0, m=0, m_s, m_i \rangle$$

$$= -\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4 \, \delta_{m_s m_s'} \delta_{m_i m_i'} + \langle m_s' m_i' \,|\, \mathcal{A}\, \mathbb{I} \cdot \mathbb{S} + 2\omega_0 S_z \,|\, m_s m_i \rangle$$

$$\boxed{\mathcal{A} = \frac{4}{3} (m_e c^2)\, g_p \alpha^4 \left(\frac{m_e}{M_p}\right)}$$

Três casos

- campo fraco $\hbar\omega_0 \ll \mathcal{A}\hbar^2$
- campo forte $\hbar\omega_0 \gg \mathcal{A}\hbar^2$
- campo intermediário $\longrightarrow$ solução completa

CAMPO FRACO

1) Resolvemos $A\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ primeiro como já fizemos na base de $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$

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

2) Calculamos a matriz de S_z nessa base:

$$|11\rangle = |++\rangle$$
$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|+-\rangle + |-+\rangle\right]$$
$$|1-1\rangle = |--\rangle$$
$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|+-\rangle - |-+\rangle\right]$$

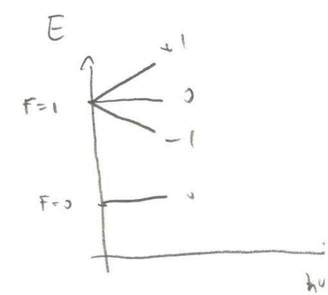
$|\varepsilon_1\,\varepsilon_2\rangle \longrightarrow$ $\varepsilon_1 \Rightarrow S_z$, $\varepsilon_2 \Rightarrow I_z$

$$S_z|11\rangle = \frac{\hbar}{2}|11\rangle$$
$$S_z|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\hbar}{2}|+-\rangle - \frac{\hbar}{2}|-+\rangle\right] = \frac{\hbar}{2}|00\rangle$$
$$S_z|1-1\rangle = -\frac{\hbar}{2}|1-1\rangle$$
$$S_z|00\rangle = \frac{\hbar}{2}|10\rangle$$

$$(W_z) = \hbar\omega_0 \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 & 0 \end{array}\right) \;;\quad (H_{hf}) = \left(\begin{array}{c|c} \frac{1}{4}\hbar^2 A\,\mathbb{1}_{3\times 3} & 0 \\ \hline 0 & -\frac{3}{4}\hbar^2 A \end{array}\right)$$

A diagonalização $\overbrace{\text{daria}}^{\text{de } (W_z)+(H_{hf})}$ o "resultado exato", quando $A\hbar^2 \propto \hbar\omega$.

Como estamos supondo $\hbar\omega_0 \ll A\hbar^2$ tratamos W_z via teoria de perturbação:



p/ $|00\rangle$: $\langle 00|W_z|00\rangle = \hbar\omega_0\langle 00|11\rangle = 0$

p/ $|1\,m_f\rangle$: $\hbar\omega_0\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow$ $\Delta E_{1,1} = \hbar\omega_0$, $\Delta E_{1,0} = 0$, $\Delta E_{1,-1} = -\hbar\omega_0$

CAMPO FORTE

1) Resolvemos primeiro $W_Z = 2\omega_0 S_z$.

- Mantemos a base original $|\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle \equiv |m_s\, m_i\rangle$
- W_Z não depende de I_z $\Rightarrow$ $W_Z |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle = \hbar\omega_0 \varepsilon_1 |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle$

$$\langle \varepsilon_1' \varepsilon_2' | W_Z | \varepsilon_1 \varepsilon_2 \rangle = \left(\begin{array}{cc|cc} \hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -\hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar\omega_0 \end{array}\right)$$

Portanto temos:

Níveis $|++\rangle$, $|+-\rangle$ $\rightarrow$ $E = E_0 + \hbar\omega_0$

níveis $|-+\rangle$, $|--\rangle$ $\rightarrow$ $E = E_0 - \hbar\omega_0$

Ambos níveis ficam duplamente degenerados.

2) $W_{hf} = \mathcal{A}\, \mathbb{I} \cdot \mathbb{S}$ é agora tratado como perturbação sobre o resultado anterior:

$$\mathbb{I} \cdot \mathbb{S} = I_z S_z + \frac{1}{2}\left(I_+ S_- + I_- S_+ \right)$$

- $\langle + m_i' | \mathcal{A}\, \mathbb{I} \cdot \mathbb{S} | + m_i \rangle = \mathcal{A} \langle + m_i' | I_z S_z | + m_i \rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2} m_i\, \delta_{m_i m_i'}$; $m_i = \pm \frac{1}{2}$
- $\langle - m_i | \mathcal{A}\, \mathbb{I} \cdot \mathbb{S} | - m_i \rangle = \mathcal{A} \langle - m_i | I_z S_z | - m_i \rangle = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2} m_i\, \delta_{m_i m_i'}$; $m_i = \pm \frac{1}{2}$

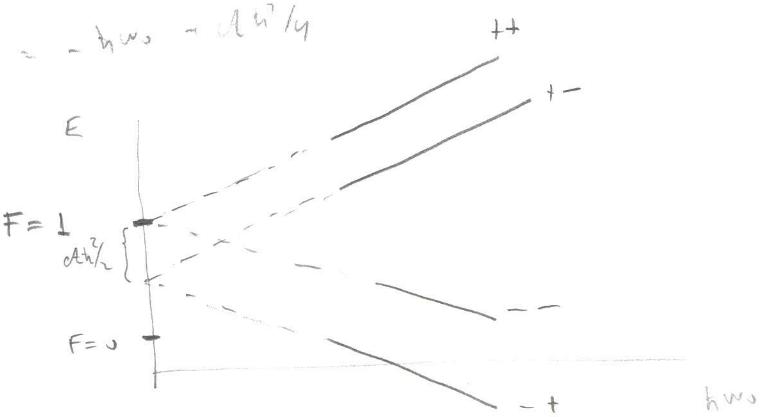
$\Rightarrow$ $|++\rangle \longrightarrow \Delta\varepsilon_{++} = \hbar\omega_0 + \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}$ $\longrightarrow$ matriz $= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}$

$|+-\rangle \longrightarrow \Delta\varepsilon_{+-} = \hbar\omega_0 - \mathcal{A}\hbar^2/4$

$|-+\rangle \longrightarrow \Delta\varepsilon_{-+} = -\hbar\omega_0 - \mathcal{A}\hbar^2/4$ $\longrightarrow$ matriz $= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}$

$|--\rangle \longrightarrow \Delta\varepsilon_{--} = -\hbar\omega_0 - \mathcal{A}\hbar^2/4$

(fazendo $\hbar\omega_0 = 0$) $\longleftarrow$



Campo intermediário

$$H' = A\,\mathbb{I}\cdot\mathbb{S} + 2\omega_0 S_z$$

$$\mathbb{F}^2 = \mathbb{I}^2 + \mathbb{S}^2 + 2\,\mathbb{I}\cdot\mathbb{S}$$
$$\mathbb{I}\cdot\mathbb{S} = \frac{1}{2}\left[\mathbb{F}^2 - \mathbb{I}^2 - \mathbb{S}^2\right]$$

Na base $|F\,m_F\rangle$

$$(H') = \begin{array}{c|cccc} & |11\rangle & |10\rangle & |1-1\rangle & |00\rangle \\ \hline \langle 11| & \frac{A\hbar^2}{4}+\hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 10| & 0 & \frac{A\hbar^2}{4} & 0 & \hbar\omega_0 \\ \langle 1-1| & 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{4}-\hbar\omega_0 & 0 \\ \langle 00| & 0 & \hbar\omega_0 & 0 & -\frac{3A\hbar^2}{4} \end{array}$$

Rodando a base

$|11\rangle$; $|1-1\rangle$; $|10\rangle$ $|00\rangle$

$$(H') = \begin{array}{c|cccc} & |11\rangle & |1-1\rangle & |10\rangle & |00\rangle \\ \hline \langle 11| & \frac{A\hbar^2}{4}+\hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 1-1| & 0 & \frac{A\hbar^2}{4}-\hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ \langle 10| & 0 & 0 & \frac{A\hbar^2}{4} & \hbar\omega_0 \\ \langle 00| & 0 & 0 & \hbar\omega_0 & -\frac{3A\hbar^2}{4} \end{array}$$

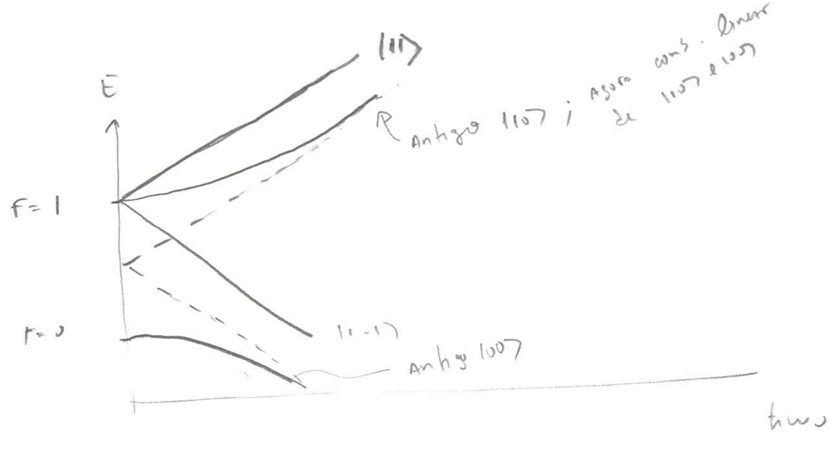
; o primeiro bloco já é diagonal.

Para o segundo bloco temos:

$$\left(\frac{A\hbar^2}{4}-\lambda\right)\left(-\frac{3}{4}A\hbar^2-\lambda\right) - \hbar^2\omega_0^2 = 0$$

$$\lambda^2 + \lambda\frac{A\hbar^2}{2} - \left(\frac{3}{16}A^2\hbar^4 + \hbar^2\omega_0^2\right) = 0$$

$$\lambda = -\frac{A\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\frac{A^2\hbar^4}{16} + \frac{3A^2\hbar^4}{16} + \hbar^2\omega_0^2} = -\frac{A\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\frac{A^2\hbar^4}{4} + \hbar^2\omega_0^2}$$



Os novos estados e suas energias são:

$$|1\,1\rangle \longmapsto \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0$$

$$|1\,-1\rangle \longmapsto \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0$$

$$|0+\rangle = a_+|10\rangle + b_+|00\rangle \longmapsto -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \sqrt{\frac{\mathcal{A}^2\hbar^4}{4} + \hbar^2\omega_0^2}$$

$$|0-\rangle = a_-|10\rangle + b_-|00\rangle \longmapsto -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \sqrt{\frac{\mathcal{A}\hbar^4}{4} + \hbar\omega_0^2}$$

onde $\begin{pmatrix} a_\pm \\ b_\pm \end{pmatrix}$ são auto-vetores do segundo bloco de H' e não são auto-estados de S_z, I_3 ou F_z.

Veja que:

p/ $\hbar\omega \ll \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}$

$$\lambda = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\frac{\mathcal{A}^2\hbar^4}{4} + \hbar^2\omega_0^2} \simeq -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \pm \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\left(1 + \frac{2\omega_0^2}{\mathcal{A}^2\hbar^2}\right) = \begin{cases} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \frac{\omega_0^2}{\mathcal{A}} \\ -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \frac{\omega_0^2}{\mathcal{A}} \end{cases}$$

p/ $\hbar\omega \gg \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}$

$$\lambda \simeq -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \pm \hbar\omega_0\left(1 + \frac{\hbar^2\mathcal{A}^2}{8\omega_0^2}\right) \simeq \pm\hbar\omega_0 - \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}$$

(1) $H = c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta m c^2$ $\qquad \beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} \qquad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$

$\Lambda = \dfrac{\vec{\sigma}'\cdot\vec{p}}{2|\vec{p}|} \qquad \vec{\sigma}' = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$

Definindo $\xi = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ \mathbb{1} & 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{\xi}\,\vec{\alpha} = \vec{\sigma}'$ e $\vec{\alpha} = \vec{\xi}\,\vec{\sigma}'$

$[\vec{\alpha}\cdot\vec{p}, \vec{\sigma}'\cdot\vec{p}] = [\vec{\xi}\,\vec{\sigma}'\cdot\vec{p}, \vec{\sigma}'\cdot\vec{p}] = 0$ pois $\vec{\xi}$ é constante e $[\vec{\xi}, \vec{\sigma}'\cdot\vec{p}] = 0$

$[\vec{\sigma}'\cdot\vec{p}, \beta] = \begin{pmatrix} \vec{\sigma}\cdot\vec{p} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma}\cdot\vec{p} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{\sigma}\cdot\vec{p} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma}\cdot\vec{p} \end{pmatrix} = 0$

$\Rightarrow [\Lambda, H] = 0$

$$\Lambda = \frac{1}{2p}\begin{pmatrix} \vec{\sigma}\cdot\vec{p} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma}\cdot\vec{p}\end{pmatrix} = \frac{1}{2p}\left(\begin{array}{cc|cc} p_3 & p_- & 0 & 0 \\ p_+ & -p_3 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & p_3 & p_- \\ 0 & 0 & p_+ & -p_3 \end{array}\right)$$

Auto-valores de $\frac{1}{2p}\begin{pmatrix} p_3 & p_- \\ p_+ & -p_3 \end{pmatrix}$: $(p_3-\lambda)(-p_3-\lambda) - p_+p_- = 0$

$\lambda^2 - p^2 = 0 \qquad \lambda = \pm p$

$$\boxed{\lambda = \pm\frac{1}{2}}$$

Auto-vetores

$$\frac{1}{2p}\begin{pmatrix} p_3 & p_- \\ p_+ & -p_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \pm\frac{1}{2}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{p}(ap_3 + bp_-) = \pm a \qquad b = \frac{\pm ap - ap_3}{p_-} = \frac{a(\pm p - p_3)}{p_-}$$

$$v_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{p-p_3}{p_-} \end{pmatrix} \qquad v_- = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{-p-p_3}{p_-} \end{pmatrix}$$ não normalizados

Auto-vetores de Λ

$\begin{pmatrix} a v_+ \\ a' v_+ \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} a v_+ \\ -a' v_+ \end{pmatrix}$ $\rightarrow$ auto-valor $+1/2$; normal. $\left(1 + \frac{(p-p_3)^2}{p_-^2}\right)(a^2 + a'^2) = 1$

2 vetores ortogonais podem ser $a' = a$.

$\begin{pmatrix} v_- \\ c v_- \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} v_- \\ -v_- D \end{pmatrix}$ $\rightarrow$ auto-valor $-1/2$; idem

Tomando os 2 auto-vetores degenerados de H.

$$v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ cp_3/E_+' \\ cp_+/E_+' \end{pmatrix} \qquad v_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ cp_-/E_+' \\ -cp_3/E_+ \end{pmatrix}$$

. Para que $Av_1 + Bv_2$ seja auto-vetor de Λ devemos ter

$$A\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + B\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \xi A \frac{c}{E_+'}\begin{pmatrix} p_3 \\ p_+ \end{pmatrix} + \xi \frac{Bc}{E_+'}\begin{pmatrix} p_- \\ -p_3 \end{pmatrix}$$

(Dois módulos proporcionais

$$A = \xi(Ap_3 + Bp_-)\,c/E_+' \quad \rightarrow \quad A\left(1 - \frac{\xi p_3 c}{E_+'}\right)\frac{E_+'}{\xi c p_-} = B$$

$$B = \xi(Ap_+ - Bp_3)\,c/E_+'$$

$$B\left(1 + \frac{\xi p_3 c}{E_+'}\right) = \frac{Ap_+ c\xi}{E_+'}$$

$$A\frac{E_+'}{\xi c p_-}\left(1 - \frac{\xi p_3 c}{E_+'}\right)\left(1 + \frac{\xi p_3 c}{E_+'}\right) = A\frac{p_+ c\xi}{E_+'}$$

$$1 - \frac{\xi^2 p_3^2 c^2}{E_+'^2} = \frac{p_+ p_- c^2 \xi^2}{E_+'^2} \qquad E_+'^2 - p_3^2 c^2 \xi^2 = p_+ p_- c^2 \xi^2$$

$$E_+'^2 = p^2 c^2 \xi^2 \quad \rightarrow \quad \boxed{\xi = \pm E_+'/pc}$$

Duas opções

$$\Rightarrow \quad W_1 = Av_1 + A\left(1 - \frac{p_3}{p}\right)\frac{p}{p_-}v_2 = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \xi\alpha \\ \xi\beta \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ A\left(1 - \frac{p_3}{p}\right)\frac{p}{p_-} \end{pmatrix} = A\begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\pm p - p_3}{p_-} \end{pmatrix} = v_\pm$$

$\Rightarrow$ W_1 é auto-estado de H e Λ com auto-valores E_+ e $+\frac{1}{2}$.

$$W_2 = Av_1 + A\left(-1 - \frac{p_3}{p}\right)\frac{p}{p_-}v_2 \equiv \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \xi\alpha \\ \xi\beta \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$ W_2 é autovetor de H e Λ com E_+ e $-1/2$

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ A(-1 - p_3/p)\,p \end{pmatrix} = A\begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{(p+p_3)}{p} \end{pmatrix} = v_-$$