

CAPITULO CINCO

NUEVAS ESPECTROSCOPIAS

La teoría del campo unificado ECE2 puede utilizarse para desarrollar nuevos tipos de espectroscopía de utilidad general, tales como por ejemplo resonancia de espín electrónico (REE) y resonancia magnética nuclear (RMN). Pueden desarrollarse novedosos términos de resonancia y expresados en términos del potencial W de la teoría ECE2. Esto posee las mismas unidades que el potencial A del modelo establecido de la física. Los nuevos tipos de REE y RMN emergen a partir del hamiltoniano de la teoría ECE2, el cual puede deducirse utilizando sus propiedades de covariancia ya explicados en capítulos previos:

$$H = \left(\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4 \right)^{1/2} + U \quad (5.1)$$

Aquí, U es la energía potencial, p ese momento relativista, m es la masa de la partícula, y c es la velocidad de la luz en el vacío, considerada como una constante universal. En el átomo de hidrógeno, energía potencial entre el electrón y el protón es el potencial de Coulomb:

$$U = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.2)$$

donde e es la carga en el protón y ϵ_0 es la permitividad en el vacío en unidades del S. I.. Aquí, r es la distancia entre el electrón y el protón en el átomo de hidrógeno. El hamiltoniano (1) puede re-expresarse como:

$$H_0 = H_1 - mc^2 = \frac{p^2}{m(1+\gamma)} + U \quad (5.3)$$

en donde el factor de Lorentz es:

$$\gamma = \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{-1/2} \quad (5.4)$$

donde p_0 es el momento no relativista definido por:

$$p_0^2 = 2m(H_0 - U) \quad (5.5)$$

El momento relativista viene definido por:

$$\underline{p} = \gamma \underline{p}_0 \quad (5.6)$$

y la cuantización se lleva a cabo a través del momento relativista:

$$-i\hbar \nabla \psi = p \psi \quad (5.7)$$

donde ψ es la función de onda relevante del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, la ecuación de onda de mecánica cuántica relativista se construye a partir de la Ec. (3), en donde ya sea el operador o la función clásica siempre pueden utilizarse. Utilizando el operador en el numerador y la función clásica en el denominador produce la siguiente ecuación de mecánica cuántica relativista:

$$\langle H_0 \rangle = -\hbar^2 \int \frac{\psi^* \nabla^2 \psi d\tau}{m(1+\gamma)} + \int \psi^* U \psi d\tau \quad (5.8)$$

en donde:

$$p_0 = m \underline{v}_0 \quad (5.9)$$

En una primera aproximación:

$$\left(1 - \frac{p_0^2}{2m^2 c^2}\right)^{-1/2} \sim 1 + \frac{1}{2} \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \quad (5.10)$$

de manera que los niveles de energía a partir de la Ec. (8) devienen:

$$\langle H_0 \rangle = -\hbar^2 \int \frac{\psi^* \nabla^2 \psi d\tau}{\left(2 + \frac{p_0^2}{2m^2 c^2}\right) m^2} + \int \psi^* U \psi d\tau \quad (5.11)$$

En el límite:

$$H_0 - U \ll mc^2 \quad (5.12)$$

la Ec. (11) se reduce a los conocidos niveles de energía del átomo de hidrógeno de la ecuación de Schroedinger:

$$\langle H_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \nabla^2 \psi d\tau + \int \psi^* U \psi d\tau = \frac{-ue^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (5.13)$$

Utilizando:

$$\left(2 + \frac{H_0 - U}{mc^2}\right)^{-1} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{H_0 - U}{2mc^2}\right)^{-1} \sim \frac{1}{2} \left(1 - \frac{H_0 - U}{2mc^2}\right) \quad (5.14)$$

y para:

$$H_0 - U \ll 2mc^2 \quad (5.15)$$

la Ec. (11) se reduce a:

$$\langle H_0 \rangle = \frac{-mc^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \int \psi^{*\nabla^2} (H_0 - U) \psi d\tau. \quad (5.16)$$

Hay un corrimiento novedoso en los niveles de energía del átomo de hidrógeno que resulta diferente para cada número cuántico n principal.

Utilizamos ahora el hecho que el hamiltoniano clásico definido por:

$$H_0 = -\frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (5.17)$$

es una constante de movimiento. Por lo tanto:

$$\langle H_0 \rangle = \frac{-mc^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} - \frac{\hbar^2}{4mc^2} \int \psi^{*\nabla^2} (U) \psi d\tau + \frac{\hbar^2 H_0}{4mc^2} \int \psi^{*\nabla^2} \psi d\tau. \quad (5.18)$$

En la primera aproximación, la Ec. (17) puede utilizarse para H_0 del lado derecho, de manera que

$$\langle H_0 \rangle = \frac{-mc^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(1 + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \int \psi^{*\nabla^2} \psi d\tau\right) - \frac{\hbar^2}{4mc^2} \int \psi^{*\nabla^2} (U) \psi d\tau \quad (5.19)$$

y detalles de estos cálculos se incluyen en la Nota 329(3) publicada en el portal www.aias.us.
La aproximación habitual de Dirac:

$$\begin{aligned} H_0 &\sim E_0 mc^2, \\ U &\ll E_0 mc^2 \end{aligned}$$

(5,20)
(5,21)

conduce a:

$$\langle H_0 \rangle = -\frac{me^4}{32\pi\epsilon_0^2 \hbar^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \int \psi^* \nabla^2 \psi d\tau$$

(5,22)

y no toma en cuenta el siguiente término:

$$\langle H_0 \rangle_1 = -\frac{me^4}{32\pi\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \int \psi^* \nabla^2 \psi d\tau \right)$$

(5,23)

Los niveles de energía en este término pueden evaluarse suponiendo, en primera aproximación, que las funciones de onda son aquellas provenientes del ecuación de Schroedinger. Pueden utilizarse bibliotecas de códigos para desarrollar una aproximación más exacta.

Tal como se muestra en detalle en la Nota 329(4), el nuevo hamiltoniano en la base SU(2) es:

$$H_{01} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{4m^2c^2} \sigma \cdot \underline{P} H_0 \sigma \cdot \underline{P}$$

(5,24)

y conduce a los corrimientos en los niveles de energía:

$$H_{01} = \frac{\hbar^2 H_0}{4m^2c^2} \nabla^2 \psi$$

(5,25)

El efecto del campo magnético externo puede describirse mediante la prescripción mínima, utilizando el potencial \underline{W} de la teoría ECE2 introducida en el Capítulo 3. El hamiltoniano (24) en presencia del campo magnético deviene:

$$H_{01} = -\frac{\hbar_0}{4m_0^2c^2} \sigma \cdot (\underline{P} - e\underline{W}) \sigma \cdot (\underline{P} - e\underline{W})$$

(5,26)

que se cuantiza a:

$$H_{01} \psi = \frac{\hbar_0}{4m_0^2c^2} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{8} + e^2 W^2 + i \hbar e (\underline{\nabla} \cdot \underline{W} + \underline{W} \cdot \underline{\nabla}) \right) \psi$$

(5,27)

dando muchos efectos tal como se describe en los documentos UFT250 y UFT252 y sus Notas de Acompañamiento. Tal como se demuestra en detalle en la Nota 329(5), publicado en el portal www.aias.us, el esquema de cuantización que conduce a los nuevos tipos de REE y RMN es:

$$H_{01} \psi = -\frac{\hbar_0}{4m_0^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot (-i\hbar \underline{\nabla} - e\mathbf{W}) \underline{\sigma} \cdot (\underline{p} - e\mathbf{W}) \psi \quad (5.28)$$

donde \underline{p} es el momento relativista. Tal como se muestra en la Nota 329(6), el hamiltoniano de relevancia es:

$$H_{REE} \psi = -\frac{ie\hbar \hbar_0}{4m_0^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \underline{\sigma} \cdot \mathbf{W} \psi. \quad (5.29)$$

Utilizando álgebra de Pauli:

$$\underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \underline{\sigma} \cdot \mathbf{W} = \underline{\nabla} \cdot \mathbf{W} + i\underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \times \mathbf{W} \quad (5.30)$$

su parte real y física es:

$$\text{Re}(H_{REE} \psi) = \frac{e\hbar \hbar_0}{4m_0^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \psi \quad (5.31)$$

donde:

$$\underline{B} = \underline{\nabla} \times \mathbf{W} \quad (5.32)$$

es la densidad de flujo magnético. Utilizando la Ec.(17) en la primera aproximación, el nuevo hamiltoniano de REE y RMN es:

$$\langle \text{Re}(H_{REE}) \rangle = \frac{-e^5}{128\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar m_0 c^2} \underline{\nabla} \cdot \underline{B}. \quad (5.33)$$

La prescripción mínima para el cuatro-vector momento de energía viene definido por:

$$\underline{p}^{\mu} \longrightarrow \underline{p}^{\mu} - e\mathbf{W}^{\mu} \quad (5.34)$$

donde:

$$W^{\mu} = (\phi_{W}, cW)$$

(5.35)

y la densidad de flujo magnético se define a través de la densidad de flujo magnético por el director de curvatura de spin, como en el documento UFT317. Por lo tanto, tal como se demuestra en detalle en la Nota 329(7), el nuevo hamiltoniano viene definido por:

$$Re(H_{REE})\psi = \frac{e\hbar H_0 W^0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{R}(e\psi) \psi$$

(5.36)

Los niveles de energía de los nuevos términos de REE se calculan y representan gráficamente más adelante en este capítulo.

Pueden inferirse nuevos tipos de interacción de órbita de espín hiper fina mediante la eliminación de la restrictiva aproximación de Dirac (20). Estos nuevos métodos resultan en una severa evaluación de las bases de la relatividad, porque conducen a un nuevo tipo de partición hiper fina sobrepuesta a la estructura fina del espectroscopía de órbita de spin. Si no se cumple con estos nuevos detalles, entonces se amenazan los fundamentos de la mecánica cuántica relativista.

El nuevo término del hamiltoniano obtenido mediante la eliminación de la restrictiva aproximación de Dirac es:

$$H_{01} = -\underline{\sigma} \cdot \underline{P} \frac{\hbar_0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{P}$$

(5.37)

en la base SU(2) basis, donde \underline{p} es el momento relativista. En presencia de un campo magnético:

$$H_{01} = -\underline{\sigma} \cdot (\underline{P} - e\underline{W}) \frac{\hbar_0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot (\underline{P} - e\underline{W})$$

(5.38)

donde el hamiltoniano H_0 se cuantiza mediante la habitual ecuación de Schroedinger:

$$H_0 \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi$$

(5.39)

En el átomo de hidrógeno las funciones de onda hidrogenicas de la Ec. (39) son bien conocidas a nivel analítico.

Para comparación, la aproximación habitual de Dirac conduce al conocido término de órbita de spin:

$$H_{02} = \underline{v} \cdot (\underline{p} - e\underline{W}) \frac{U}{4m^2c^2} \underline{\sigma} \cdot (\underline{p} - e\underline{W}) \quad (5.40)$$

en donde se utiliza la siguiente cuantización relativista, y donde el subíndice r señala este hecho:

$$P^{\mu} \psi_r = i\hbar \delta^{\mu} \psi_r \quad (5.41)$$

El 4-momento relativista es:

$$P^{\mu} = \left(\frac{E}{c}, \underline{P} \right) \quad (5.42)$$

y por definición la 4-derivada es:

$$\delta^{\mu} = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\underline{\nabla} \right) \quad (5.43)$$

El 4-vector momento de energía (42) se define mediante la energía y momento relativistas:

$$E = \gamma mc^2 \quad (5.44)$$

$$\underline{P} = \gamma m \underline{v}_0 \quad (5.45)$$

Por lo tanto, la Ec. (37) puede cuantizarse a:

$$\hbar_{01} \psi_r = i\hbar \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \frac{\hbar_0}{4m^2c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{P} \psi_r \quad (5.46)$$

en donde la aproximación de Dirac (20) ya no se utiliza. En teoría ECE [1-12], la ecuación de Dirac se desarrolló en la ecuación del fermión, que elimina los niveles de energía negativa y la necesidad de un mar de Dirac inobservable y no baconiano. En la Ec. (46), las verdaderas funciones de onda relativistas pueden aproximarse por las funciones de onda de Schroedinger no relativistas en la primera aproximación, justificadas por el hecho de que en la partición de órbita de espín en el átomo de hidrógeno constituye un efecto pequeño. Hay dos tipos de hamiltonianos posibles:

$$\hbar_{00} \psi = \frac{i\hbar}{4m^2c^2} \hbar_0 \psi \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \underline{\sigma} \cdot \underline{P} \quad (5.47)$$

$$H_{02} \psi = \frac{i\hbar H_0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{p} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \psi \quad (5.48)$$

porque H_0 es una constante de movimiento. Utilizando álgebra de Pauli se obtiene:

$$\underline{\sigma} \cdot \underline{p} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \psi = \underline{p} \cdot \underline{\nabla} \psi + i \underline{\sigma} \cdot \underline{p} \times \underline{\nabla} \psi. \quad (5.49)$$

Por lo tanto, las partes reales y físicas son:

$$\text{Re}(H_{01} \psi) = -\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} H_0 \psi \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{p} \quad (5.50)$$

y

$$\text{Re}(H_{02} \psi) = -\frac{\hbar^2 H_0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{p} \times \underline{\nabla} \psi. \quad (5.51)$$

Utilizando la prescripción mínima con el potencial \underline{W} de la teoría ECE2 produce:

$$\underline{p} \longrightarrow \underline{p} - e \underline{W} \quad (5.52)$$

dando lugar a nuevas estructuras espectrales en presencia de una densidad de flujo magnético \underline{B} :

$$H_{\text{FREE}} \psi = \frac{e\hbar H_0}{4m^2 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{A} = \frac{e\hbar H_0}{4m^2 c^2} \psi \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \quad (5.53)$$

cuyos niveles de energía son:

$$\langle H_{\text{FREE}} \rangle = \frac{e\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle H_0 \rangle \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \quad (5.54)$$

donde para el átomo de hidrógeno:

$$\langle H_0 \rangle = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (5.55)$$

Este es el mismo resultado que en la Ec. (8) de la Nota 329(6) publicada en el portal www.aias.us, produciendo una evaluación rigurosa de consistencia interna. El valor esperado de la Ec. (21) puede expresarse como:

$$\langle H_0 \rangle = -\frac{\hbar c}{2} \left(\frac{\alpha}{r_B} \right) \frac{1}{n^2} \quad (5.56)$$

donde r_B es el radio de Bohr y α es la constante de estructura fina. El hamiltoniano convencional de REE es:

$$\langle H_{REE0} \rangle = -\frac{e^2 \hbar}{2m} \sigma \cdot \underline{B} \quad (5.57)$$

de manera que la magnitud de este nuevo tipo de estructura fina es:

$$\begin{aligned} \langle H_{REE} \rangle &= \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar}{mc} \right) \left(\frac{\alpha}{r_B} \right) \frac{1}{n^2} \langle H_{REE0} \rangle \\ &= \frac{1.33128 \times 10^{-5}}{n^2} \langle H_{REE0} \rangle \end{aligned} \quad (5.58)$$

en el átomo de hidrógeno. Esto se encuentra dentro del rango de los espectrómetros de REE y RMN, y si se hallasen resultarían de gran utilidad en los laboratorios analíticos. En el átomo de hidrógeno, depende del número cuántico principal n , pero en general en átomos y moléculas produciría una rica y nueva estructura espectral. Si esta estructura no se descubre, se habrá descubierto un desafío fundamental para la mecánica cuántica relativista.

Dos nuevos tipos de espectros adicionales pueden inferirse utilizando:

$$H_0 \psi = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \right) \psi \quad (5.59)$$

y:

$$H_{0R} \psi = \frac{i\hbar}{4m_0 c^2} \sigma \cdot \nabla \left(H_0 \psi \right) \sigma \cdot \underline{P} \quad (5.60)$$

para dar:

$$H_{0R} \psi = \frac{i e^2 \hbar}{16\pi \epsilon_0 r^3} \sigma \cdot \underline{r} \sigma \cdot \underline{P} \psi - \frac{i \hbar^3}{8m_0^3 c^2} \sigma \cdot \nabla \left(\nabla^2 \psi \right) \sigma \cdot \underline{P} \quad (5.61)$$

La primera parte de esta expresión da el término convencional de órbita de spin:

$$\text{Re } H_{02} \psi = \frac{e\hbar}{16\pi\epsilon_0 m c r^3} \underline{\sigma} \cdot \underline{L} \psi \quad (5.62)$$

donde el momento angular orbital relativista es:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \quad (5.63)$$

Esto se relaciona con el momento angular no relativista L_0 mediante:

$$\underline{L} = \gamma \underline{L}_0 \quad (5.64)$$

Tipos nuevos y adicionales de estructura fina aparecen a partir de la Ec. (62). Estos deberían de buscarse en forma experimental. Si se les encuentra, darían nuevos tipos de espectroscopia. Si no se encuentran, esta nueva teoría desafía la teoría cuántica relativista, porque se habría demostrado que ésta última es restrictiva y empírica antes que una verdadera teoría.

Además, hay un Segundo Nuevo término a partir de la Ec. (61):

$$\text{Re } H_{22} \psi = -\frac{e\hbar^3}{8m^3 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} (\underline{\nabla}^2 \psi) \times \underline{p}. \quad (5.65)$$

En presencia de un campo magnético, este término da:

$$\text{Re } H_{32} \psi = -\frac{e\hbar^3}{8m^3 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} (\underline{\nabla}^2 \psi) \times \underline{W} \quad (5.66)$$

cuyos niveles de energía son:

$$\langle H_3 \rangle = -\frac{e\hbar^3}{8m^3 c^2} \underline{\sigma} \cdot \underline{\nabla} \int \psi^* \underline{\nabla} (\underline{\nabla}^2 \psi) d\tau \times \underline{A} \quad (5.67)$$

Estos niveles también deberían de buscarse espectroscópicamente, y si se encuentran proporcionarían una nueva estructura de gran utilidad. Si no se encuentran, la teoría cuántica relativista se enfrentaría a un desafío de otra manera.

Tal como se demostró en la Nota 330(7) en el portal www.aias.us, la aproximación

de Dirac (20) da:

$$\langle \text{Re } H_{0s1} \rangle = \frac{e\hbar}{8\pi\epsilon_0 mc^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sigma \cdot \underline{m}_{\text{ind}} \quad (5.68)$$

donde m_{ind} es el momento dipolar magnético inducido proporcional al campo \underline{B} [1-12]. En el átomo de hidrógeno (H) es bien sabido que:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{r_B^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)n^3} \quad (5.69)$$

donde L es el número cuántico del momento angular, y n es el número cuántico principal. En átomos y moléculas más complejos, el valor esperado posee una estructura mucho más rica. Esta también debiera de estar desde en RSE, RMN y IRM. Al igual que en la Nota 330(7), existen también un hamiltoniano convencional de tipo dos:

$$\langle H_{0s2} \rangle = \frac{e^3 \hbar}{16\pi\epsilon_0 m c^2} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \quad (5.70)$$

En H:

$$\langle U \rangle = \int \psi^* U \psi d\tau = - \frac{e^4 m}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (5.71)$$

de manera que los niveles de energía son:

$$\langle H_{0s2} \rangle = \frac{e^5}{4 m c^2 (16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2)} \frac{\underline{\sigma} \cdot \underline{B}}{n^2} \quad (5.72)$$

y también debieran de ser observables. Si no fuera el caso, entonces las bases del modelo tradicional de teoría cuántica relativista se verían desafiadas a las aún otra forma más.

Los varios niveles de energía a partir de estos cálculos se computan y tabulan más adelante en este capítulo.

Tal como se describió en el documento UFT331, puede inferirse un nuevo tipo de espectroscopia Zeeman mediante el empleo del momento relativista correcto en el término de energía cinética de la ecuación del fermión ECE. El factor de Lorentz se calcula sin el empleo de la aproximación de Dirac, que reduce efectivamente el momento relativista al momento clásico. La cuantización demuestra que el efecto Zeeman desarrolla una nueva

estructura intrincada si se calcula correctamente de esta manera. Esta estructura se ejemplifica con la línea visible 2d a 3p del átomo de hidrógeno, y la línea infrarroja 4p a 5d.. La primera se parte en nueve líneas, mientras que la segunda se parte en 45 líneas, todas las cuales debieran de buscarse mediante espectroscopia. Si existen, se habría descubierto una nueva estructura de gran utilidad, mientras que si no se encuentra, entonces la teoría cuántica relativista se vería esencialmente refutada, a pesar de sus aparentes éxitos.

La teoría habitual del efecto Zeeman [1-12] se basa en el hamiltoniano clásico:

$$H_0 = T + U$$

(5.73)

en el que la energía cinética clásica es:

$$T = \frac{P_0^2}{2m}$$

(5.74)

La influencia de una densidad de flujo magnético externo \underline{B} puede calcularse utilizando el potencial \underline{W} de la teoría ECE2 en la prescripción mínima:

$$\underline{P}_0 \longrightarrow \underline{P}_0 - e\underline{W}$$

(5.75)

La cuantización \hbar relativista produce la regla de Schroedinger:

$$P_0 \psi = -i\hbar \nabla \psi$$

(5.76)

donde ψ es la función de onda no relativista. Tal como se demostró en detalle en la Nota 331(1) publicada en el portal www.aiaa.us, la teoría no relativista contiene un término:

$$H_1 = -\frac{e}{m} \underline{W} \cdot \underline{P}_0$$

(5.77)

en el cual el potencial vectorial de un campo magnético estático se define como:

$$\underline{W} = \frac{1}{2} \underline{B} \times \underline{r}$$

(5.78)

de manera que el término (77) deviene:

$$\hat{H}_1 = -\frac{e}{2m} \underline{B} \times \underline{r} \cdot \underline{p}_0 = -\frac{e}{2m} \underline{B} \cdot \underline{r} \times \underline{p}_0 = -\frac{e}{2m} \underline{B} \cdot \underline{L}_0 \quad (5.79)$$

donde el momento angular no relativista es:

$$\underline{L}_0 = \underline{r} \times \underline{p}_0. \quad (5.80)$$

Tal como ya se demostró en este capítulo, el hamiltoniano clásico (73) es el límite del hamiltoniano relativista:

$$\hat{H}_0 = \# - mc^2 = \frac{p^2}{(1+\delta)_m} + U \sim \frac{p^2}{2m} \left(1 - \left(\frac{\langle \hat{H}_0 \rangle - U}{2mc^2} \right) \right) + U \quad (5.81)$$

de manera que el hamiltoniano no relativista puede expresarse como

$$\hat{H}_0 = \# - mc^2 \sim \frac{p^2}{2m} + U - \dots \quad (5.82)$$

en donde p es el momento relativista, y en donde el factor de Lorentz se define mediante el momento no relativista:

$$\gamma = \left(1 - \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right)^{-1/2}. \quad (5.83)$$

El hamiltoniano relativista que gobierna el efecto Zeeman se define y desarrolla en la Nota 331(5) del portal www.aias.us, y es:

$$\hat{H}_1 = -\frac{e}{2m} \left(1 - \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right)^{-1/2} \underline{L}_0 \cdot \underline{B} \sim -\frac{e}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right) \underline{L}_0 \cdot \underline{B} \quad (5.84)$$

cuando:

$$p_0 \ll mc. \quad (5.85)$$

Hamiltoniano relativista puede cuantizarse utilizando:

$$\hat{H}_1 \psi = -\frac{e}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right) \underline{B} \cdot \hat{\underline{L}}_0 \psi \quad (5.86)$$

en donde \hat{L}_o es un operador y p_o^2 es una función. Alineamos ahora el campo magnético en Z para producir:

$$\hat{H}_1 \psi = -\frac{e}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p_{zz}^2}{m^2 c^2} \right) B_z \hat{L}_{oz} \psi \quad (5.87)$$

donde:

$$\hat{L}_{oz} = \hbar m_L \psi \quad (5.88)$$

con:

$$m_L = -l, \dots, l. \quad (5.89)$$

Aquí, \hbar es la constante reducida del Planck, L es el número cuántico del momento angular orbital, y m_L es el número cuántico azimutal. Los niveles de energía observables vienen dados por el valor esperado:

$$H_1 = \langle \hat{H}_1 \rangle = -\frac{e\hbar}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p_{zz}^2}{m^2 c^2} \right) m_L \quad (5.90)$$

en donde:

$$\frac{p_{zz}^2}{2m} = \left\langle \frac{p_{zz}^2}{2m} \right\rangle. \quad (5.91)$$

Por lo tanto, los niveles de energía son:

$$\begin{aligned} H_1 &= -\frac{e\hbar}{2m} m_L \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p_{zz}^2}{m^2 c^2} \right) \left\langle \frac{p_{zz}^2}{2m} \right\rangle \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} m_L \left(1 - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \int \psi^* \nabla^2 \psi d\tau \right). \end{aligned} \quad (5.92)$$

En un desarrollo más riguroso ψ debe de ser la función de onda relativista.

Para ilustrar la nueva espectroscopia de Zeeman, consideremos el hidrógeno atómico, y en una aproximación utilizamos las funciones de onda hidrogénicas no relativistas. En esta aproximación:

$$\left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^4} \quad (5.93)$$

De manera que el hamiltoniano del efecto Zeeman relativista es:

$$H_1 = \frac{e\hbar}{2m} m_L \left(1 + \frac{e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2cn^4} \right). \quad (5.94)$$

Aquí, ϵ_0 es la permisividad del vacío en unidades del S. I., c es la velocidad de la luz en el vacío, y n es el número cuántico principal. El resultado (94) puede expresarse como:

$$H_1 = -\frac{e\hbar}{2m} m_L \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_c}{r_B} \right) \frac{\alpha}{n^2} \right) \quad (5.95)$$

en donde la longitud de onda de Compton es:

$$\lambda_c = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mc^2} = 3,861591 \times 10^{-13} \text{ m} \quad (5.96)$$

el radio de Bohr es:

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e^2} = 5,29177 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (5.97)$$

y la constante de estructura fina es:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar c\epsilon_0} = 0,007297351. \quad (5.98)$$

De manera que el hamiltoniano del efecto Zeeman relativista es:

$$H_1 = \left\langle H_1 \right\rangle = -\frac{e\hbar}{2m} m_L B_Z \left(1 + \frac{2,662567}{n^2} \times 10^{-5} \right) \quad (5.99)$$

y se agrega a los niveles de energía del átomo de hidrógeno.

En la primera aproximación, utilizamos los niveles de energía hidrogénica no relativista:

$$E_0 = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2} \quad (5.100)$$

El efecto Zeeman no relativista habitual es, por lo tanto:

$$E_1 = E_0 - \frac{e\hbar}{2m} m_L B_z \quad (5.101)$$

y el nuevo y correctamente relativista efecto Zeeman es:

$$E_{z_2} = E_0 - \frac{e\hbar}{2m} m_L B_z \left(1 + \frac{2.66567 \times 10^{-6}}{n^2} \right). \quad (5.102)$$

Las reglas de selección son:

$$\Delta L = \pm 1 \quad (5.103)$$

y:

$$\Delta m_L = 0, \pm 1. \quad (5.104)$$

Para una absorción:

$$\Delta L = 1. \quad (5.105)$$

La regla de selección (104) significa que Δm_L es igual a cero para una polarización lineal [1-12], con un valor igual a 1 para radiación polarizada en forma circular hacia la izquierda, y un valor de -1 para una radiación con polarización circular hacia la derecha.

Consideramos ahora la línea alpha H del hidrógeno atómico en la serie Balmer. Esta es la transición 2p a 3d y ocurre a $15,241.4 \text{ cm}^{-1}$ en la parte roja del espectro visible. El diagrama de Grotian de posibles transiciones se define como sigue. Para una polarización circular hacia la izquierda ($\Delta m_L = 1$):

$$\begin{aligned} 2p(n=2, l=1, m_L=0) &\rightarrow 3d(n=3, l=2, m_L=1) \\ 2p(n=2, l=1, m_L=1) &\rightarrow 3d(n=3, l=2, m_L=2) \\ 2p(n=2, l=1, m_L=-1) &\rightarrow 3d(n=3, l=2, m_L=0) \end{aligned} \quad (5.106)$$

Para polarización lineal ($\Delta m_L = 0$):

$$\begin{aligned}
 2p(n=2, l=1, m_l=0) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=0) \\
 2p(n=2, l=1, m_l=1) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=1) \\
 2p(n=2, l=1, m_l=-1) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=-1)
 \end{aligned}$$

(5.107)

Para polarización circular hacia la derecha ($\Delta m_l = -1$):

$$\begin{aligned}
 2p(n=2, l=1, m_l=0) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=-1) \\
 2p(n=2, l=1, m_l=1) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=0) \\
 2p(n=2, l=1, m_l=-1) &\longrightarrow 3d(n=3, l=2, m_l=-2)
 \end{aligned}$$

(5.108)

Utilizando estas reglas en el hamiltoniano de Zeeman no relativista habitual (101) produce tres líneas de absorción:

$$\Delta m_l = -1, 0, 1$$

(5.109)

ilustradas más adelante en este capítulo. Cada una de estas líneas se conforma de transiciones degeneradas triplemente y que ocurren con la misma energía. De manera que el espectro no relativista usual de Zeeman consiste de tres líneas, una en la frecuencia original, una a una frecuencia mayor y una a una frecuencia menor, en un arreglo simétrico.

Éste es el conocido efecto Zeeman.

Sin embargo, el hamiltoniano nuevo y correctamente relativista (102) produce un espectro hasta ahora desconocido de nueve líneas ilustradas más adelante en este capítulo, porque los efectos relativistas elevan la triple degeneración de la teoría no relativista. En la teoría relativista existe una agrupación central simétrica y dos agrupaciones asimétricas que son imágenes especulares la una de la otra. Los efectos relativistas son pequeños, pero dentro del alcance de equipos de espectroscopía de alta resolución contemporáneos, por lo que deberían de investigarse a nivel experimental.

La Nota 331(7) ilustra las reparticiones relativistas en la transición de $n=4$ a $n=5$ del átomo de hidrógeno a $2,469.1 \text{ cm}^{-1}$ en el infrarrojo. Existen 17 transiciones degeneradas, como se observa continuación para $\Delta m_l = 1$:

$$\begin{aligned}
 1) & 4s \rightarrow 5p(n=4, l=0, m_l=0) \rightarrow n=5, l=1, m_l=1 \\
 2) & 4s \rightarrow 5s(n=4, l=1, m_l=1) \rightarrow n=5, l=0, m_l=0 \\
 3) & 4p \rightarrow 5d(n=4, l=1, m_l=1) \rightarrow n=5, l=2, m_l=1 \\
 4) & 4p \rightarrow 5d(n=4, l=1, m_l=0) \rightarrow n=5, l=2, m_l=2 \\
 5) & 4p \rightarrow 5d(n=4, l=1, m_l=-1) \rightarrow n=5, l=2, m_l=-1 \\
 6) & 4d \rightarrow 5f(n=4, l=2, m_l=2) \rightarrow n=5, l=3, m_l=1 \\
 7) & 4d \rightarrow 5f(n=4, l=2, m_l=1) \rightarrow n=5, l=3, m_l=0 \\
 8) & 4d \rightarrow 5f(n=4, l=2, m_l=0) \rightarrow n=5, l=3, m_l=1 \\
 9) & 4d \rightarrow 5f(n=4, l=2, m_l=-1) \rightarrow n=5, l=3, m_l=2 \\
 10) & 4d \rightarrow 5f(n=4, l=2, m_l=-2) \rightarrow n=5, l=3, m_l=3
 \end{aligned}$$

(5.109)

- * 1) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=-3 \rightarrow k=5, l=4, m_l=-2$)
- * 2) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=-2 \rightarrow k=5, l=4, m_l=-1$)
- * 3) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=-1 \rightarrow k=5, l=4, m_l=0$)
- * 4) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=0 \rightarrow k=5, l=4, m_l=1$)
- * 5) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=1 \rightarrow k=5, l=4, m_l=2$)
- * 6) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=2 \rightarrow k=5, l=4, m_l=3$)
- * 7) $4f \rightarrow 5g$ ($k=4, l=3, m_l=3 \rightarrow k=5, l=4, m_l=4$)

Para la absorción ($\Delta L = 1$) existen 15 transiciones degeneradas marcadas con un asterisco. Por lo tanto, el hamiltoniano no relativista (101) produce tres líneas de Zeeman, cada una de las cuales son degeneradas 15 veces. El hamiltoniano relativista correcto (110) produce 45 líneas en tres agrupaciones de 15 líneas, tal como se ilustra más adelante en este capítulo. Éstas deberían de investigarse con equipos de espectroscopia de alta resolución.

En general, para una absorción de n a $n + 1$ en el hidrógeno atómico, hay líneas de absorción en el nuevo efecto relativista de Zeeman. Así, por ejemplo, para la transición de $n = 13$ a $n = 14$ que ocurre a 81.52 cm^{-1} en el infrarrojo lejano, hay 804 líneas en tres agrupaciones de 268 líneas cada una. Para átomos y moléculas más complicadas que el hidrógeno atómico, emerge una nueva espectroscopia muy rica a partir del efecto relativista de Zeeman.

En muchos casos, lo observado a nivel experimental es el efecto anómalo de Zeeman [1-12] y el conocido factor de Landé. Un tratamiento correctamente relativista del efecto anómalo de Zeeman produce nuevamente un detalle espectral muy rico, el cual puede buscarse a nivel experimental. Todo este detalle constituye el resultado del empleo de covariancia ECE2 y del potencial \overline{W} , de manera que en relatividad ECE2 se debe a la curvatura de espín del espacio-tiempo. Consideremos el hamiltoniano relativista ECE2:

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

(5.110)

a partir del cual puede definirse por conveniencia el siguiente hamiltoniano:

$$H = E + U$$

(5.111)

$$H_0 = H - m c^2.$$

(5.112)

Tal como se mostró en detalle en la Nota 332(1), la Ec. (111) puede expresarse como:

$$H_0 = \frac{p^2}{m(1+\gamma)} + U$$

(5.113)

donde el factor de Lorentz se define en la Ec. (83). En la aproximación usual Dirac:

$$H_0 = \frac{p_c^2}{H-U+m_c^2} + U \sim \frac{p_c^2}{m_c^2 - U + m_c^2} + U$$

(5.114)

de manera que:

$$H_0 \sim \frac{p_c^2}{2m_c^2 - U} + U \sim \frac{p^2}{2m} \left(1 + \frac{U}{2m^2 c^2} \right) + U$$

(5.115)

Por lo tanto, Dirac supuso que:

$$E = \gamma m c^2 = H - U \sim m c^2 - U$$

(5.116)

Es decir, que el factor de Lorentz puede aproximarse mediante:

$$\gamma \sim 1 - \frac{U}{m c^2}$$

(5.117)

Sin embargo, el correcto factor de Lorentz es la Ec. (83). En el límite:

$$v_0 \ll c$$

(5.118)

el correcto factor de Lorentz puede aproximarse mediante:

$$\gamma \sim 1 + \frac{1}{2} \frac{p_0^2}{m^2 c^2}$$

(5.119)

Comparando las Ecs. (117) y (119):

$$\frac{p_0^2}{2m} = -U$$

(5.120)

lo cual significa que el hamiltoniano clásico desaparece en la aproximación de Dirac

A pesar de su empleo acrítico durante casi 90 años, la aproximación de Dirac es, por lo tanto, altamente restrictiva, y como ya se ha demostrado en este capítulo pierde una gran proporción de estructura hiperfina de gran utilidad potencial. La aproximación usual de Dirac conduce a:

$$H_0 = H - m c^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{U}{4m^2 c^2} p^2 + U$$

(5.121)

y produce el conocido hamiltoniano de órbita de espín:

$$Re H_{0s} \psi = - \frac{\hbar e^2}{16\pi \epsilon_0 m c^2 r^3} \sigma \cdot L \psi$$

(5.122)

en donde \underline{L} es el momento angular relativista:

$$\underline{L} = \gamma \underline{L}_0 \quad (5.123)$$

Tal como ya se ha mencionado en este capítulo. Ahora utilizamos el conocido operador angular de espín:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \quad (5.124)$$

donde $\hat{\sigma}$ es el operador matricial de Pauli.

Al igual que en la Nota 332(1), el valor esperado de hamiltoniano relativista (113) es

$$\langle \text{Re } H_{0s} \rangle = - \frac{e^2}{16 \pi \epsilon_0 m_0^2 c^2} \left(\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{r_B^3 \hbar^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)} \right) \left(1 + \frac{1}{m_0 c^2} \left\langle \frac{p_0^2}{2m_0} \right\rangle \right) \quad (5.125)$$

en donde:

$$\frac{1}{m_0 c^2} \left\langle \frac{p_0^2}{2m_0} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_c}{r_B} \right) \frac{\alpha}{\hbar^2} = \frac{2.662567 \times 10^{-5}}{\hbar^2} \quad (5.126)$$

La nueva estructura hiperfina depende en la forma en que se desarrolla el hamiltoniano riguroso (113). Esta es una nueva inferencia que afecta la totalidad de la teoría cuántica relativista, porque significa que esta última no es rigurosamente lógica y objetiva. Diferentes selecciones de operadores y funciones producen diferentes espectros. Utilizando:

$$\underline{p}^2 = \gamma^2 p_0^2 \quad (5.127)$$

el hamiltoniano (113) puede expresarse como:

$$H_0 = \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \frac{p_0^2}{2m_0} + U. \quad (5.128)$$

En la base SU(2), como se muestra en detalle en la Nota 332(2) en el portal www.aias.us, puede expresarse en tres formas diferentes:

$$H_0 = \frac{\hbar}{m} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 \frac{\gamma^2}{1+\gamma} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.129)$$

$$H_0 = \frac{\gamma}{m} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 \frac{\gamma}{1+\gamma} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.130)$$

$$H_0 = \frac{1}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.131)$$

que da lugar a tres patrones diferentes de estructura hiperfina. Esto significa que los fundamentos de la mecánica cuántica relativista se encuentran definidos en forma incompleta. Esto fue señalado, por ejemplo, por Einstein, quien consideraba que la mecánica cuántica o constituía una transición a una teoría más completa.

Tal como se muestra en la Nota 332(2) en el portal www.aias.us:

$$\frac{\gamma^2}{1+\gamma} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{2mc^2} + \frac{1}{mc^2} \left(\frac{H_0}{2} + \frac{P_0^2}{2m} \right) \right) \quad (5.132)$$

donde

$$\left\langle \frac{P_0^2}{2m^2c^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_c}{r_B} \right) \frac{\alpha}{n^2} \quad (5.133)$$

y:

$$\left\langle \frac{H_0}{2mc^2} \right\rangle = -\frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_c}{a_0} \right) \frac{\alpha}{n^2} \quad (5.134)$$

De manera que si se elige que el hamiltoniano cuantizado relativista sea:

$$H_0\psi = \left(\frac{1}{m} \nabla \cdot \underline{P}_0 \frac{\gamma^2}{1+\gamma} \nabla \cdot \underline{P}_0 + U \right) \psi \quad (5.135)$$

puede desarrollarse como en la Nota 332(2) como:

$$H_0\psi = \frac{P_0^2}{2m} \left(1 + \frac{1}{mc^2} \left(\frac{H_0}{2} + \frac{P_0^2}{2m} \right) \right) \psi - \frac{1}{4m^2c^2} \nabla \cdot \underline{P}_0 \nabla \cdot \underline{P}_0 \psi \quad (5.136)$$

En segundo término del lado derecho de la ecuación de la habitual estructura fina de órbita de espín de la aproximación de Dirac, mientras que el primer término da una estructura hiperfina desconocida hasta ahora.

La Nota 332(3) da a las reglas de transición necesarias, y posteriormente en este capítulo se incluye una tabla de corrimientos. Éstos pueden buscarse en forma experimental. Las reglas de transición para la estructura fina de órbita de espín son:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad J=0 \rightarrow J=0 \quad (5.137)$$

con:

$$m_J = -J, \dots, J$$

(5.138)

y:

$$\Delta m_J = 0, \pm 1.$$

(5.139)

Los niveles de energía de órbita de espín habituales son:

$$E_{0s} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m_e^2} \left(\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{r_B^3 n^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)} \right)$$

(5.140)

pero los niveles correctos de acuerdo con la selección (129) son:

$$E_{0s1} = E_{0s} \left(1 + \frac{2.662567 \times 10^{-5}}{n^2} \right).$$

(5.141)

Más adelante en este capítulo se incluye una tabla de corrimientos debidos a esta corrección. En presencia de un campo magnético se obtiene un espectro hiperfino ricamente estructurado como sigue:

$$E_{0s2} = E_{0s1} - \frac{e\hbar}{2m} g_J m_J B_z$$

(5.142)

donde g es el conocido [1-12] factor de Landé:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(5.143)

La Nota 332(4) incluye detalles adicionales de la evaluación del hamiltoniano (136) y la Nota 332(5) desarrolla el hamiltoniano en presencia de un campo magnético, dando detalles de la forma en que se obtiene el factor de Landé. Se demuestra en la Nota 332(5) que el hamiltoniano correcto de los efectos anómalos de Zeeman es:

$$\langle H_{EAZ} \rangle = -\frac{m_e c^2 \alpha}{n^2} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{\lambda_e}{r_B} \frac{\alpha}{n^2} \right) - \frac{e\hbar}{2m} g_J m_J B_z.$$

(5.144)

La línea H alpha del hidrógeno atómico, por ejemplo, se parte en seis líneas por causa del efecto anómalo de Zeeman, y las tres líneas del efecto normal de Zeeman se parten adicionalmente en tres pares. El hamiltoniano rigurosamente correcto (144) produce

corrimientos hiperfinos desconocidos hasta el momento del efecto anómalo de Zeeman, tal como se comenta más adelante en este capítulo.

En el documento UFT333 se demuestra que el hamiltoniano ECE2 puede cuantizarse utilizando al menos cuatro esquemas diferentes de clasificación, cada uno de los cuales conduce a diferentes resultados espectrales. El método utilizado por Dirac constituye una selección subjetiva de aproximación. Los esquemas incluidos en UFT333 se ilustran con cuantización rigurosa del hamiltoniano de clase uno. Si no se observa el detalle espectral predicho por el hamiltoniano de clase uno, se produciría una crisis mayor en la física, porque se habría refutado la filosofía de la ecuación de Dirac. El hamiltoniano ECE2 es matemáticamente igual al utilizado para producir la mecánica cuántica relativista en la base SU(2). Durante más de noventa años se ha creído que el procedimiento utilizado por Dirac es riguroso y fundamental, porque parecía producir tantos datos conocidos, pero en este capítulo se demuestra que depende de una selección subjetiva de aproximación y selección del procedimiento de cuantización. A continuación, se demuestra que diferentes detalles espectrales emergen a partir de una dada selección de cuantización.

El esquema de clasificación pueden construirse y ejemplificarse mediante los siguientes cuatro tipos de hamiltoniano SU(2):

$$H_0 = \frac{1}{m} \alpha \cdot \underline{p}_0 \frac{\gamma^2}{1+\gamma} \alpha \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.145)$$

$$H_0 = \frac{\gamma}{m} \alpha \cdot \underline{p}_0 \frac{\gamma}{1+\gamma} \alpha \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.146)$$

$$H_0 = \frac{\gamma^2}{m} \alpha \cdot \underline{p}_0 \frac{1}{1+\gamma} \alpha \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.147)$$

$$H_0 = \frac{1}{m} \frac{\gamma^2}{1+\gamma} \alpha \cdot \underline{p}_0 \alpha \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.148)$$

Para los cuatro esquemas, es hamiltoniano relativista clásico es:

$$H = E + U \quad (5.149)$$

donde E es la energía total relativista:

$$E = \gamma m c^2 = (c^2 p^2 + m^2 c^4)^{1/2} \quad (5.150)$$

Se deduce entonces que:

$$H_0 = H - m c^2 = \frac{c^2 p^2}{E + m c^2} + U \quad (5.151)$$

La aproximación de Dirac se ha comentado previamente en este capítulo, y es:

$$H = mc^2$$

(5.152)

que produce el resultado sin sentido físico:

$$H_0 = 0.$$

(5.153)

El resultado (153), sin que se haya comprendido claramente, conduce al célebre resultado:

$$H_0 = \frac{c^2 p^2}{2mc^2 - U} + U$$

(5.154)

que describe estructura fina espectral, el factor de Thomas y el factor de Landé, y que infirió la REE, y posteriormente la RMN y la IRM.

Utilizando:

$$p_0^2 = 2m(H_0 - U)$$

(5.155)

se deduce que:

$$\frac{\chi^2}{1+\chi} = \left(1 - \frac{Z(H_0 - U)}{mc^2}\right) + \left(1 - \frac{Z(H_0 - U)}{mc^2}\right)^{1/2}$$

(5.156)

En el átomo de hidrógeno, utilizando las funciones de onda no relativistas hidrogenicas en la primera aproximación:

$$\langle U \rangle = -Z \langle H_0 \rangle = -mc^2 \left(\frac{\alpha}{n}\right)^2$$

(5.157)

tal como se describe en detalle en la Nota 333(4). Se lleva a cabo la cuantización mediante el empleo de:

$$-i\hbar \nabla \psi = p_0 \psi$$

(5.158)

para el primer p_0 en la Ec. (145) y mediante el uso de la función para el segundo p_0 . Este procedimiento no posee justificación teórica, es una selección subjetiva efectuada a fin de producir datos experimentales. En este sentido, la teoría es empirismo, a pesar de su fama

científica. El procedimiento da:

$$H_0 \psi = -\frac{i\hbar}{m} \underline{\alpha} \cdot \underline{\nabla} \left(1 - \frac{2(H_0 - U)}{mc^2} \right) + \left(1 - \frac{2(H_0 - U)}{mc^2} \right)^{1/2} \underline{\alpha} \cdot \underline{p}_0 \psi + U \psi \quad (5.159)$$

Utilizando álgebra computacional se descubre que:

$$\underline{\nabla} \left(\frac{r^2}{1+r} \right) = - \left[\frac{2 + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{-1/2}}{\left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right) + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2}} \right] \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m^2 c^2} \frac{r}{r^3} \quad (5.160)$$

utilizando el potencial de Coulomb entre el protón y el electrón del átomo de hidrógeno:

$$U = - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (5.161)$$

Definiendo:

$$A := \frac{2 + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{-1/2}}{\left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)} \quad (5.161.a)$$

se encuentra que:

$$H_0 \psi = - \frac{i e^2 \hbar A}{4\pi \epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \underline{\alpha} \cdot \underline{r} \underline{\alpha} \cdot \underline{p}_0 \psi + U \psi \quad (5.162)$$

Utilizando el álgebra de Pauli:

$$\underline{\alpha} \cdot \underline{r} \underline{\alpha} \cdot \underline{p}_0 = \underline{r} \cdot \underline{p}_0 + i \underline{r} \times \underline{p}_0 \quad (5.163)$$

y el momento angular no relativista:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p}_0 \quad (5.164)$$

se encuentra que

$$E = \langle H_{0s} \rangle = \frac{e^2 k A}{4\pi \epsilon_0 \omega^2 c^2} \left\langle \frac{\sigma \cdot \mathbf{k}}{r^3} \right\rangle \quad (5.165)$$

Este resultado se describe cómo habiendo sido tenido a partir del hamiltoniano de clase uno.

La Ec. (165) se reduce al resultado obtenido por Dirac en el límite:

$$\gamma \rightarrow 1. \quad (5.166)$$

Si L_0 y A se consideran como funciones en la Ec. (162), la estructura fina obtenida por Dirac se desplaza tal como se describe posteriormente en este capítulo. Si L_0 es muy grande, el desplazamiento se vuelve muy grande y debiera de ser observable a nivel experimental. Si no se observa, los fundamentos de la mecánica cuántica relativista quedarían en entredicho.

Si el valor esperado

$$\left\langle \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 = \frac{2.662567 \times 10^{-5}}{n^2} \quad (5.167)$$

se utiliza, emerge un espectro completamente diferente a partir de la misma ecuación de inicio (145). Los niveles de energía de este espectro son:

$$E = \langle H_{0s} \rangle = \frac{e^2 k A}{4\pi \epsilon_0 \omega^2 c^2} \left\langle \frac{\sigma \cdot \mathbf{k}}{r^3} \right\rangle \\ = \frac{e^2 A}{16\pi \epsilon_0 \omega^2 c^2} \left(\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{r_B^3 n^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)} \right) \quad (5.168)$$

En donde el número cuántico del momento angular total se define mediante la serie de Clebsch Gordan:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (5.169)$$

donde L es el número cuántico del momento angular orbital, y en donde S es el número cuántico del momento angular de espín. En la Ec. (168), A se define a partir de los valores esperados:

$$A = \frac{2 + \left(1 - \left\langle \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right\rangle\right)^{-1/2}}{\left(\left(1 - \left\langle \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right\rangle\right)^{1/2} + 1 - \left\langle \frac{p_0^2}{m_0^2 c^2} \right\rangle \right)^2} \quad (5.170)$$

Las reglas de selección para semejante espectro son:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (5.171)$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1. \quad (5.172)$$

Recordemos que la Ec. (168) es la consecuencia rigurosa de:

$$H_0 = \frac{1}{m} \underline{p}_0 \cdot \underline{p}_0 + \frac{\chi^2}{1+\chi} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 + U \quad (5.173)$$

que se reduce al hamiltoniano clásico:

$$H_0 = \frac{p_0^2}{2m} + U \quad (5.174)$$

en el límite

$$\chi \rightarrow 1. \quad (5.175)$$

Los niveles de energía a partir de la Ec. (168) se representan gráficamente más adelante en este capítulo. Si éstos no se observan a nivel experimental, la ecuación de Dirac, con sus noventa años de antigüedad, fracasa completamente.

La resonancia electrónica de espín (REE) y los haces electrónicos relativistas pueden utilizarse para evaluar la teoría anterior. Consideremos, por ejemplo, es hamiltoniano de clase uno:

$$H = \frac{1}{m} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 + \frac{\chi^2}{1+\chi} \underline{\sigma} \cdot \underline{p}_0 \quad (5.176)$$

en presencia de un campo magnético, de tal manera que:

$$\underline{p}_0 \rightarrow \underline{p}_0 - e\mathbf{W}, \quad \chi = \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2}\right)^{-1/2} \quad (5.177)$$

En la base O(3) el hamiltoniano (176) deviene:

$$H = \frac{1}{m} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi}\right) (\underline{p}_0 - e\mathbf{W}) \cdot (\underline{p}_0 - e\mathbf{W}) \quad (5.178)$$

El potencial \mathbf{W} de la teoría ECE2 puede expresarse como:

$$\underline{W} = \frac{1}{2} \underline{B} \times \underline{r}$$

(5.179)

para una densidad de flujo magnético externo uniforme \underline{B} y un vector posición \underline{r} . Mediante álgebra vectorial:

$$\underline{B} \times \underline{r} \cdot \underline{p}_0 = \underline{r} \times \underline{p}_0 \cdot \underline{B} = \underline{L}_0 \cdot \underline{B}$$

(5.180)

donde el momento angular orbital clásico es:

$$\underline{L}_0 = \underline{r} \times \underline{p}_0.$$

(5.181)

El término del momento angular orbital, del hamiltoniano de clase uno, es por lo tanto:

$$H = -\frac{e}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{L}_0 \cdot \underline{B}$$

(5.182)

y para un campo magnético \underline{B} de eje Z , el efecto Zeeman se modifica a:

$$H\psi = -\frac{e}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) L_z B_z \psi$$

(5.183)

Tal como se describe en la Nota 334(1), los niveles de energía del átomo de hidrógeno se modifican en esta teoría rigurosa a:

$$E_{n\ell} = -\frac{1}{2} mc^2 \left(\frac{\alpha}{m} \right)^2 - \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \frac{e\hbar}{m} m_\ell B_z$$

(5.184)

donde α es la constante de estructura fina y donde n es el número cuántico principal. En esta ecuación:

$$m_\ell = -\ell, \dots, \ell$$

(5.185)

y \hbar es la constante reducida de Planck. El efecto usual de Zeeman se recupera en el límite no relativista:

$$\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \rightarrow \frac{1}{2}$$

(5.186)

Las reglas de selección en la Ec. (184) son:

$$\text{cualquier } \Delta n, \Delta L = 1, \Delta m_L = 0, \pm 1$$

(5.187)

y en la Ec. (184):

$$\frac{\gamma^2}{1+\gamma} = \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2} \right)^{-1}$$

(5.188)

Si p_0^2 se considera como función, entonces el efecto Zeeman habitual sufre un corrimiento. Si se utilizan valores esperados en el átomo de hidrógeno:

$$E_{\text{H}} = -\frac{1}{2} m c^2 \left(\frac{\alpha^2}{n} \right) - \left(1 - \left(\frac{\alpha^2}{n} \right) + \left(1 - \left(\frac{\alpha^2}{n} \right)^2 \right)^{1/2} \right)^{-1} \frac{e \hbar}{m} m_L B_z$$

(5.189)

los niveles de energía a partir de la Ec. (189) devienen:

$$\frac{p_0^2}{m^2 c^2} = \left\langle \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right\rangle = \left(\frac{\alpha^2}{n} \right) = \frac{5.3144 \times 10^{-5}}{n^2}$$

(5.190)

y el efecto Zeeman se parte en una estructura hiperfina. No existe forma teórica alguna para saber cuál es la selección correcta, ya sea la Ec. (188) o la Ec. (189), pero puede desarrollarse su método experimental basado en la REE.

Primero cuantizamos el hamiltoniano (178) como sigue, como en la Nota 334(2):

$$H\psi = \frac{i e \hbar}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma} \cdot \underline{W} \psi + \dots$$

(5.191)

de manera que:

$$\text{Re}(H\psi) = -\frac{e \hbar}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{\sigma} \cdot \underline{B} + \dots$$

(5.192)

donde en la teoría ECE2 (ver Capítulo 3):

$$\underline{D} = \underline{\sigma} \times \underline{W}$$

(5.193)

Utilizando el momento angular de espín:

$$\underline{S} = \frac{\hbar}{2} \underline{\sigma}$$

(5.194)

se obtiene el hamiltoniano riguroso del efecto anómalo de Zeeman:

$$H = -\frac{e}{m} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right) (L+2\underline{S}) \cdot \underline{B}$$

(5.195)

y se reduce al hamiltoniano usual del efecto anómalo de Zeeman

$$H = -\frac{e}{2m} (L+2\underline{S}) \cdot \underline{B}$$

(5.196)

en el límite:

$$\frac{\chi^2}{1+\chi} \rightarrow \frac{1}{2}$$

(5.197)

La Ec. (195) puede expresarse [1-12] como:

$$H = -\frac{e}{m} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right) g_J \underline{J} \cdot \underline{B}$$

(5.198)

donde el conocido factor de Landé es:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(5.199)

En esta definición del factor de Landé, el número cuántico J de Sommerfeld es:

$$J = L+S, \dots, |L-S|$$

(5.200)

con:

$$\begin{aligned} J_z \psi &= \hbar m_J \psi, \\ J^2 \psi &= \hbar^2 J(J+1) \psi \end{aligned}$$

(5.201)

(5.202)

y:

$$m_J = -J, \dots, J$$

(5,202)

Por lo tanto, los niveles de energía del átomo de hidrógeno son:

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 - \frac{e \hbar}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) g_J m_J B_z$$

(5,203)

con las reglas de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad J=0 \rightarrow J=0$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1,$$

Cualquier Δn

(5,204)

Nuevamente, no hay forma de saber si el factor relativista $\gamma^2 / (1 + \gamma)$ debiera de ser una función o un valor esperado. Esta pregunta puede contestarse experimentalmente a través de REE con una resolución suficientemente alta.

Consideremos un haz de electrones relativista en el que los electrones pueden acelerarse hasta alcanzar esencialmente la velocidad de la luz, y aplicamos un campo magnético según el eje Z. en el límite no relativista de electrones que se mueven lentamente:

$$\text{Reff}_{\text{REE}} \psi = -\frac{e}{m} S_z B_z \psi$$

(5,205)

donde:

$$S_z \psi = m_s \hbar \psi$$

(5,206)

y:

$$m_s = -S, \dots, S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

(5,207)

con la regla de selección:

$$\Delta m_s = 1$$

(5,208)

Para la absorción de radiación a la conocida frecuencia de REE [1-12]:

$$\omega_{\text{REE}} = \frac{e}{m} B_z$$

(5,209)

Sin embargo, para electrones relativistas:

$$\text{Re } \hbar \omega_{\text{REE}} \psi = -\frac{e \hbar}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \psi = -\frac{2e}{m} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{S} \cdot \underline{B} \psi \quad (5.210)$$

y la frecuencia de REE (209) se desplaza a:

$$\omega_{\text{REE}} = Z \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \frac{e}{m} B_z \quad (5.211)$$

y es medible en forma directa. En este caso el factor relativista siempre es:

$$\frac{\gamma^2}{1+\gamma} = \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} + \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2} \right)^{-1} \quad (5.212)$$

Tal como se comentó en el Capítulo 4, el momento medible experimentalmente del electrón en el haz siempre es el momento relativista:

$$\underline{p} = \gamma \underline{p}_0 \quad (5.213)$$

El factor de Lorentz, por otra parte, siempre se define a través del momento no relativista, como sigue:

$$\gamma^2 = \left(1 - \frac{p_0^2}{m^2 c^2} \right)^{-1} \quad (5.214)$$

de manera que:

$$p_0^2 = p^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} \right)^{-1} \quad (5.215)$$

El experimento consiste en la medición de la frecuencia de REE de un haz de electrones relativista, y la medición del momento relativista en el haz. Esto proporciona una evaluación sencilla y directa de los fundamentos de la mecánica cuántica relativista.

La REE también puede utilizarse para evaluar la versión rigurosamente relativista de la Ec. (196), en donde:

$$\hbar = -\frac{e}{2m} (\underline{L} + 2\underline{S}) \cdot \underline{B} = -\frac{e}{2m} \underline{J} \cdot \underline{B} \quad (5.216)$$

La parte de espín del hamiltoniano (196) es:

$$H_{REE} = -\frac{e}{2m} g_J \underline{S} \cdot \underline{B} \quad (5.217)$$

Si el campo magnético está alineado según el eje Z:

$$H_{REE} = -\frac{e}{2m} g_J S_z B_z \quad (5.218)$$

donde:

$$S_z \psi = m_s \hbar \psi \quad (5.219)$$

y:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.220)$$

De manera que la frecuencia de resonancia de REE del efecto anómalo de Zeeman es:

$$\omega_{REE} = \frac{1}{2} g_J \frac{e B_z}{m} \quad (5.221)$$

donde:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (5.222)$$

El efecto anómalo de Zeeman en el espectro de REE de un electrón se parte debido al factor de Landé g_l . Esta es la característica más útil de la REE en química analítica.

Para un electrón libre en un haz:

$$J = S, L = 0 \quad (5.223)$$

de manera que el factor de Landé es:

$$g_J = 1 + \frac{2S(S+1)}{2S(S+1)} = 2 \quad (5.224)$$

Éste se conoce como el factor g del electrón. Este factor se obtiene a partir de la ecuación de Dirac si y sólo si se utiliza la aproximación de Dirac:

$$H = H_0 + mc^2 \approx mc^2, H_0 \approx 0, \quad (5.225)$$

como en los documentos inmediatamente precedentes.

En la teoría rigurosamente correcta de este capítulo, la frecuencia de REE en el átomo de hidrógeno deviene:

$$\omega_{REE} = \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right) \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \frac{eB\hbar}{m} \quad (5.226)$$

Si utilizamos los valores esperados:

$$\frac{\chi^2}{1+\chi} = \left(1 - \left(\frac{\alpha^2}{n} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{\alpha^2}{n} \right)^2 \right)^{-1} \right)^{-1} \quad (5.227)$$

Las particiones esperadas de REE pueden observarse directamente.

El desarrollo previo también puede aplicarse a resonancia magnética nuclear (RMN) en donde el momento tripolar magnético del núcleo de un átomo o molécula es:

$$\mu_{-N} = g_N \frac{e}{2m_p} \underline{I} \quad (5.228)$$

donde g_N es el factor g nuclear, m_p es la masa del protón, e es el módulo de la carga sobre el electrón, mientras que \underline{I} es el momento angular de espín nuclear. El hamiltoniano de interacción entre una densidad de flujo magnético externa \underline{B} y el momento bipolar magnético nuclear es:

$$H_{int} = -\mu_{-N} \cdot \underline{B}. \quad (5.229)$$

La interacción entre \underline{B} y el momento angular de espín \underline{S} del electrón es como se comentó anteriormente en este capítulo:

$$H_{int} = -2 \frac{e}{m_e} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right) \underline{S} \cdot \underline{B}. \quad (5.230)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano de interacción completo en hidrógeno atómico (un electrón y un protón) es:

$$H_{int} = -2 \frac{e}{m_e} \left(\frac{\gamma^2}{1+\gamma} \right) \underline{S} \cdot \underline{B} - g_N \frac{e}{2m_p} \underline{I} \cdot \underline{B} \quad (5.231)$$

Este tipo de hamiltoniano se comenta en detalle en la Nota 335(1) publicado en el portal www.arias.us. En la Nota 335(2) se desarrolla con el método de Landé [1-12], de manera que la Ec. (231) deviene:

$$H_{int} = -e g_{JM} \underline{I} \cdot \underline{B} \quad (5.232)$$

donde:

$$g = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma^2}{m_e (1+\gamma)} \right) \left(1 + \frac{S(S+1) - I(I+1)}{M(M+1)} + \frac{g_N}{m_p} \left(1 + \frac{I(I+1) - S(S+1)}{M(M+1)} \right) \right) \quad (5.233)$$

El número cuántico magnético se define mediante:

$$M = I + S, \dots, |I - S| \quad (5.234)$$

y el momento angular total es

$$\underline{M} = \underline{I} + \underline{S} \quad (5.235)$$

Por lo tanto, la REE en ese sistema se describe mediante:

$$H_{REE} = -e g_{JM} \underline{S} \cdot \underline{B} \quad (5.236)$$

y la RMN mediante:

$$H_{RMN} = -e g_{JM} \underline{I} \cdot \underline{B} \quad (5.237)$$

Las frecuencias de resonancia de REE y RMN son las mismas:

$$\omega_{res} = e g_{JM} B_z \quad (5.238)$$

y ambas se modifican al descartar la aproximación de Dirac.

La característica más importante de la RMN y la imagenología de resonancia magnética (IRM) es el desplazamiento químico debido a la densidad de flujo magnético inducida por un momento dipolar magnético nuclear:

$$B_z(\underline{m}_N) = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\underline{m}_N - 3\hat{r}\hat{r} \cdot \underline{m}_N) \quad (5.239)$$

donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío. La densidad de flujo magnético inducido es equivalente al potencial nuclear W de ECE2:

$$W_N = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \underline{m}_N \times \underline{r} \quad (5.240)$$

y el momento lineal no relativista del electrón se cambia en la prescripción mínima a:

$$\underline{p}_0 \rightarrow \underline{p}_0 - e\underline{W}_N. \quad (5.241)$$

Es hamiltoniano clásico se cambia a:

$$H = \frac{1}{2m} (\underline{p}_0 - e\underline{W}_N) \cdot (\underline{p}_0 - e\underline{W}_N) + U \quad (5.242)$$

y como se demostró en detalle en la Nota 335(3), es hamiltoniano de interacción:

$$H_{int} = -\frac{e}{m_e} \underline{p}_0 \cdot \underline{W}_N + \dots \quad (5.243)$$

da la energía de interacción:

$$E = -\int \underline{W}_N \cdot \underline{j} d\tau \quad (5.244)$$

donde la densidad de corriente es:

$$\underline{j} = \frac{e}{2m_e} (\psi^* \underline{p}_0 \psi + \psi \underline{p}_0^* \psi^*). \quad (5.245)$$

Utilizando la Ec. (229), la energía de interacción es:

$$E = -\underline{m}_N \cdot \underline{B}_N = -\int \underline{W}_N \cdot \underline{j} \, d\tau$$

(5.246)

y es responsable del desplazamiento químico porque \underline{B}_N está presente así como la densidad de flujo magnético aplicada \underline{B} del espectrómetro.

El desplazamiento químico se ve afectado por la eliminación de la aproximación de Dirac. En el hamiltoniano de clase uno esto significa:

$$\frac{P_0^2}{2m_e} \rightarrow \left(\frac{X^2}{1+\gamma} \right) \frac{P_0^2}{m_e}$$

(5.247)

Este tipo de teorías se desarrolla en detalle en las Notas 335(4) y 335(5) del portal www.arias.us. En presencia y un potencial magnético nuclear, el hamiltoniano (145) cambia como en la Nota 335(4), para dar el hamiltoniano de interacción:

$$H_{int} = -2 \frac{e}{m_e} \underline{P}_1 \cdot \underline{P}_N$$

(5.248)

donde

$$\underline{P}_1 = \left(\frac{X^2}{1+\gamma} \right)^{1/2} \underline{P}_0$$

(5.249)

y

$$\underline{P}_N = e \underline{W}_N$$

(5.250)

La densidad de flujo magnético nuclear puede definirse como:

$$\underline{B}_N = \frac{\mu_0 e}{2\pi m_e r^3} \underline{L}_1$$

(5.251)

donde \underline{L}_1 es un momento angular orbital del electrón. En presencia de una densidad de flujo magnético externo \underline{B} , el hamiltoniano completo es:

$$H_{int} = -\underline{m}_N \cdot (\underline{B} + \underline{B}_N)$$

(5.252)

y en formato de órbita de espín (Nota 335(4)) esto deviene:

$$H_{int} = - \frac{g_N \mu_0 e^2}{4\pi \mu_e \mu_p r^3} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right)^{1/2} \underline{I} \cdot \underline{L} \quad (5.258)$$

donde \underline{L} es el momento angular de espín del núcleo y \underline{L} es el momento angular orbital del electrón.

En directa analogía con la teoría de órbita de espín de los electrones, los niveles de energía a partir del hamiltoniano (253) vienen dados por los siguientes valores esperados:

$$E_{int} = - \frac{g_N \mu_0 e^2}{4\pi \mu_e \mu_p} \left\langle \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right)^{1/2} \underline{I} \cdot \frac{\underline{L}}{r^3} \right\rangle \quad (5.254)$$

Suponemos que esto puede expresarse como:

$$E_{int} = - \frac{g_N \mu_0 e^2}{4\pi \mu_e \mu_p} \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right)^{1/2} \left\langle \frac{\underline{I} \cdot \underline{L}}{r^3} \right\rangle \quad (5.255)$$

utilizando:

$$A = \frac{\chi^2}{1+\chi} = \left(1 - \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{\alpha}{n} \right)^2 \right)^{1/2} \right)^{-1} \quad (5.256)$$

En analogía con la teoría de órbita de espín de los electrones:

$$\left\langle \frac{\underline{I} \cdot \underline{L}}{r^3} \right\rangle = \hbar^2 \left(\frac{J(J+1) - L(L+1) - I(I+1)}{2r_B^3 n^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)} \right)$$

donde:

$$J = L + I, \dots, |L - I|.$$

$$(5.258)$$

Para el protón:

$$I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

$$(5.259)$$

En presencia de un campo magnético externo es hamiltoniano completo es:

$$H = - \underline{m}_N \cdot \underline{B} + E_{int} = - \frac{g_N e \hbar m_I B_z}{2 m_p} + E_{int} \quad (5.260)$$

donde la energía de interacción es:

$$E_{int} = - \frac{g_N \mu_N e^2 A^{1/2} \hbar^2}{4\pi m_e \mu_p} \left(\frac{J(J+1) - L(L+1) - I(I+1)}{2r^3} \right) L(L+\frac{1}{2})(L+1) \quad (5.261)$$

La condición de resonancia de la RMN es:

$$\hbar\omega = E(m_I - 1) - E(m_I) \quad (5.262)$$

y resulta claro que todo el espectro se ve afectado por el factor:

$$A = \frac{\chi^2}{1+\gamma} \quad (5.263)$$

y el efecto se encuentra dentro del alcance de un espectrómetro de RMN FT de alta resolución. Si no se encuentra, la teoría de Dirac se ve cuestionada en otra forma adicional.

La conocida teoría de interacción hiperfina en RMN también sufre un cambio a nivel fundamental con la eliminación de la aproximación de Dirac. La estructura hiperfina en RMN constituye una de sus características analíticas más útiles, y se genera por la interacción del momento dipolar de espín magnético del electrón con el campo magnético nuclear debido al momento angular de espín I del núcleo. En aproximación de Dirac el momento dipolar de espín magnético del electrón es:

$$\underline{\mu}_s = \frac{e}{m_e} \underline{S} \quad (5.264)$$

pero la definición rigurosa es:

$$\underline{\mu}_s = 2 \left(\frac{\chi^2}{1+\gamma} \right) \frac{e}{m_e} \underline{S} \quad (5.265)$$

El momento dipolar de espín magnético nuclear es:

$$\underline{\mu}_N = g_N \frac{e}{2m_p} \underline{I} \quad (5.266)$$

donde g_N es el factor g nuclear y en hidrógeno atómico, m es la masa del protón porque el núcleo consiste de un protón. La densidad de flujo magnético nuclear es:

$$\underline{D}(\underline{I}) = - \frac{\mu_B}{4\pi r^3} (\underline{m}_N - 3 \hat{r} \hat{r} \cdot \underline{m}_N)$$

(5.267)

de manera que es hamiltoniano de interacción es:

$$H_{int} = \left(\frac{\chi^2}{1+\chi} \right) \frac{\mu_0 e^2 g_N}{4\pi m_e m_p r^3} (\underline{S} \cdot \underline{I} - 3 \underline{S} \cdot \hat{r} \hat{r} \cdot \underline{I})$$

(5.268)

y resulta claro que la estructura hiperfina de la RMN se ve afectada por el factor A , es decir por la eliminación de la aproximación de Dirac, tal como se mostrará más adelante en este capítulo.