Tesis de Posgrado



Interacción hiperfina en sistemas poliatómicos

Passeggi, Mario César

1966



Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires



Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.



Cita tipo APA:

Passeggi, Mario César. (1966). Interacción hiperfina en sistemas poliatómicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1333_Passeggi.pdf

Cita tipo Chicago:

Passeggi, Mario César. "Interacción hiperfina en sistemas poliatómicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1333_Passeggi.pdf





Facultad de Ciencias Exactas y Naturales





UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES - DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA ANALITICA Y QUIMICA FISICA -

INTERACCION HIPERFINA EN SISTEMAS FOLIATOMICOS

MARIO CESAR PASSEGGI

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

1333 🕴

DIRECTOR DE TESIS: Dr. TOMAS BUCH.

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. Tomas Buch, amigo y director de Tesis, en quien siempre he encontrado estímulo y aliento para mi trabajo.-A los integrantes del grupo de Resonancia paramagnética, quienes a través de discusiones y comentarios surgidos en los Seminarios, aportaron valiosus sugerencias para este trabajo .-A todo el Departamento de Química Inorgánica Analítica y Química Física, cuyos integrantes me han brindado apoyo y confianza en todo momento .-Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que subvencionó mediante una beca gran parte de este

trabajo.-

A MIS PADRES

A MI ESPOSA

INDICE

I -	INTRODUCCION-TEORIA.DE UN.ELECTRON EN.UN ATOMO
II -	HAMILTONIANO DE INTERACCION HIPTRFINA- TRES DIFERENTES
	AFROXIMACIONES AL PROBLIMA DE VARIOS ATOMOS
a)	. El método de Blinder
ъ)	. La aproximación de Foldy-jouthuysen
c)	La aproximación de Frosch y Foley
III-	RUSUMEN Y CONCLUSIONES
TV -	BIBLIOGRAFIA

I-INTRODUCTION

TORIA DE UN ELECTRON.-

La extensión de la teoría de la estructura hiperfina del espectro atómico de riones de metales de transición en complejos de varias simetrías en el esqueza de Campo Ligante, ha sido considerada por varios autores (1,2,3,4,5) quienes escriben el hamiltoniano de interacción hiperfina y extrahiperfina como una simple generalización de las expresiones válidas para simetría esférica (átomos o iones libres) alrededor de un núcleo; sin ninguna revisión de los fundamentos de la deducción, ya que en particular, como se verá a lo largo de esta sección, el lla mado usualmente "Término de contacto" depende del campo eléctrico en el cual se mueve el electrón y esto sugiere que en el caso de un ión en un campo producido por otros átomos tal como sucede en un complejo o en un cristal podría originar nuevas contribuciones no discutidas en los trabajos mencionados.

Nuestro interés en considerar una revisión del tema desde primeros principios — es debido a que a partir de datos de mediciones en Resonancia Paramagnética. El eg trónica en los cuales la interacción hiperfina juega un papel muy importante, es posible obtener valores de los parámetros de orbitales moleculares (6,7,8) para el complejo, valores que podrían ser muy afectados por lappresencia de nuevos — términos en los operadores que representan esta interacción.

Un ion complejo consiste usualmente de un inn de un metal de transición (ion central) rodeado por varios átomos, iones o moléculas distintos (ligantes) unidos quimicamente con el primero.—

El término "Estructura hiperfina" se refiere a la interacción magnética del spin de los electrones no apareados con el momento magnético del núcleo del ion central.-

Cuando el núcleo interactuante pertenoce a un ligante es costumbre llamon a deta interacción extrahiperfina o interacción hiperfina transferida.--

El fenómeno físico involucrado en ambos casos es el mismo.

El complejo puede tener generalmente un cierto grado de simetría, pero en lo que sigue no se hará ninguna suposición en ese sentido, salvo que se especifique lo contrario.-

Una manera natural de introducir la interacción hiperfina entre un núcleo y un electrón (simetría esférica) consiste en considerar el límite no relativista de la ecuación de Dirac (9) para un electrón moviéndose en presencia de un campo - eléctrico y magnético cuya fuente es el núcleo.-

La ecuación de Dirac independiente del tiempo para un electrón de carga -e en - presencia de un campo eléctrico derivado de un potencial escalar V y un campo magnético derivado de un potencial vectorial \overrightarrow{A} es

$$(c \propto \pi + \beta m c^2 - e V) \Psi = E \Psi$$
 (1.1)

Donde x y son las matrices de Dirac

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{Q} \\ \mathbf{Q} & \mathbf{Q} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & -\mathbf{I} \\ \mathbf{Q} & \mathbf{Q} \end{pmatrix}$$

Donde T representa las matrices de spin de Pauli y , I la matriz unidad bidi mensional .-

En la ecuación (1.1) $\overline{\mathbf{W}} = \overline{\mathbf{P}} + \underline{\mathbf{e}} \overline{\mathbf{A}}$ con $\overline{\mathbf{P}}$ impulso del electrón , e es la

carga del electrón (supuesta positiva ya que el signo negativo de la carga ha sido incorporado explícitamente a l.l), m representa su masa en reposo y c es la velocidad de la luz.- 💜 es la función de onda spinor de cuatro componentes.-En el método de Pauli para la reducción de (1.1) al límite no relativista, se utiliza el hacho de que el animor V puede descomponerse en sus componentes fuer W - (g) tes g y débiles f (1.2)

y en términod de (1.2) la (1.1) puede escribirse como dos equaciones spinoriales de dos componentes mutuamente acopladas $f = \frac{1}{2\pi} K (W.V) \overline{V} \Pi g$

$$\mathbf{f} = \frac{1}{2mc} \mathbf{K} (\mathbf{w}.\mathbf{v}) \mathbf{\vec{q}} \mathbf{\vec{\pi}} \mathbf{g} \tag{1.3.a}$$

$$\left[W + e V - \frac{1}{2m} \overline{\nabla \Pi} K (W.V) \overline{\nabla \Pi}\right] g = 0$$
 (1.3.b)

Donde

$$K (WV) = \left[1 + \frac{W + eV}{2mc^2}\right]^{-1}$$

Las ecuaciones (1.3.a) y (1.3.b) son completamente equivalentes a la (1.1). En el caso estacionario en que K(W.V) es una simple función (10) la ocuación (1.3.b) puede ser escrita como

$$\begin{bmatrix} w + e \ V - \frac{1}{2m} \ K(W \ V)(\overline{\sigma} \ \overline{\pi})(\overline{\sigma} \ \overline{\pi}) + \frac{i h e}{4m c^2} \ K^2(W \ V)(\overline{\sigma} \ \overline{\sigma}) \end{bmatrix}_{\mathcal{E} \to 0}$$

Donde usamos \overrightarrow{W} K(W V) = -i \overleftarrow{h} \overrightarrow{V} K(W V) + K(W V) \overrightarrow{W}

Blinder (11) ha estudiado el comportamiento de K(W V) con el fin de obtener los operadores de interacción hiperfina en simetría esférica.- Dicho autor elige -V = - ; donde zees la carga del núcleo y r la distancia núcleo-electrón; y

Donde el subíndice NR indica límite no relativista.

Debe notarse que este método ya había sido utilizado en la deducción de la interacción hiperfina por Breit (12).-Con la forma de K(WV) dada por (1.5) asta función se comporta asintóticamente como:

$$K (WV)_{NR} = -\frac{r}{r} \xrightarrow{r} 0$$

$$K (WV)_{NR} \stackrel{\text{d}}{=} 1$$

$$r \longrightarrow r_{O}$$
(1.6)

A partir de la forma explícita de (1.4) introduciendo $\overline{A} = 0 \mu_{\eta} - \frac{\overline{1} \times \overline{r}}{3}$

con div A = 0 ,Blinder obtiene para los términos en que aparece I (spin nuclear)

$$\frac{e}{2 \text{ m c}} K(W V) \overrightarrow{A} \overrightarrow{\rho} + \overrightarrow{\rho} \overrightarrow{A} = 2 k \mu_N \mu \frac{\overrightarrow{I} \overrightarrow{\varrho}}{r^3} \bigg]_{r \neq 0}$$
 (1.7a)

$$\frac{\mathbf{f} \cdot \mathbf{e}}{2 \, \mathbf{m} \, \mathbf{c}} \, \mathbf{K}(\mathbf{W} \, \mathbf{V}) \, \mathbf{\nabla} \, \mathbf{rot} \, \mathbf{A} = 2 \, \mathbf{b}_{\mathbf{W}} \, \mathbf{p} \left[-\frac{\mathbf{S} \, \mathbf{I}}{\mathbf{r}^3} + \frac{3}{\mathbf{r}^5} \, (\mathbf{I} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{S} \, \mathbf{r}) \right]_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \quad (1.7b)$$

$$\frac{h}{4} \frac{e}{m^2 c^2} K^2(W V) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \vec{V} \vec{A}) = -\frac{A}{m c} - (\vec{E} \vec{p}) - 2 \delta \mu_N \mu_K^2(W V) \frac{r_0}{MR} \frac{1}{r^2} \left[\vec{I} \vec{r} \cdot (\vec{S} \vec{r}) \right]$$
(1.7c)

donde hemos usado $(\vec{a})(\vec{b}) = \vec{a}\vec{b} + i\vec{a}(\vec{a}.\vec{b})$ y $\vec{a}/2 = \vec{b}$

En las cuales χ es el factor giromagnético nuclear, μ es el magnetón nuclear; χ el magnetón de Bohr; χ es el momento angular orbital, χ momento angular de spin electrónico, $\chi = -\nabla \chi$ es el campo eléctrico. (34)

En las expresiones (1.7a),(1.7b) hemos utilizado las expresiones (1.6) y en ese sentido aparece en ellas el subíndice $r\neq 0$, o sea que en ellas el origen está excluído explícitamente.— En ese sentido la función K(W|V) asegura la convergencia de esos operadores que al ser evaluados en el origen podrían llevar a expresiones indefinidas para estados S:—

El término (1.7a) da cuenta físicamente de la interacción magnética entre el momento magnético orbital del electrón originado por su movimiento, con el momento dipolar magnético del núcleo supuesto puntual.-

El (1.7b) representa la interacción entre dos dipolos magnéticos puntuales - (el momento intrínseco de spin electrónico con el momento nuclear).-

En lo que respecta a (1.7c), obsérvess que el primer término del miembro de la derecha origina la interacción de spin-órbita y en cuanto al segundo término debe tenerse en cuenta que, >

$$\int_{0}^{\kappa^{2}} (W \nabla)_{NR} \frac{r_{0}}{r^{4}} r^{2} dr = \int_{0}^{\kappa^{2}} (W \nabla)_{NR} dr = K(\infty) - K(0) = 1 - 0$$

y entonces $K^{\bullet}(W V)_{NR} = \delta(r) = 4\pi \delta(r) r^2$

Con lo cual el segundo término de (1.7c) queda: $+28\mu_{N} \mu K^{2}(WV)_{NR} \frac{r_{0}}{r^{4}} \left[\overrightarrow{I} \overrightarrow{S} - (\frac{(\overrightarrow{I} \overrightarrow{r}) \overrightarrow{S} \overrightarrow{r}}{r^{2}}\right] =$ $+28\mu_{N} \mu 4 \overrightarrow{W} \delta(\overrightarrow{r}) \left[\overrightarrow{I} \overrightarrow{S} - (\overrightarrow{I} \cancel{r})(\overrightarrow{S} \overrightarrow{r})\right] \qquad (1.8)$

El cual operador debe ser evaluado con la función g según la (1.4), y en tal sentido la función g se supone que en el límite no relativista coincide con la función de Schroedinger solución del problema N.R.- Como además has únicas

funciones de Schroedinger distintas de cero en el origen son las funciones de tipo S (esféricamente simétricas) y son las únicas que darán una contribución no nula de (1.8) dicho operador se escribe promediado sobre todos — los ángulos

 $\langle \vec{1} \vec{s} - \frac{(\vec{1} \vec{r}) \vec{s} \vec{r}}{r^2} \rangle$ ang. = 2/3 $\vec{1} \vec{s}$

con lo que (1.8) toma la forma

 $28 \mu_{\rm p} \mu 8 \pi / 3 = (1.9)$

que constituye el llamado término de contacto (13) y junto a (1.7a) y (1.7b) constituyen los operadores que dan cuenta de la interacción hiperfina.— Esta breve resúmen del método de deducción de la interacción en simetoda — esférica es útil pues permite observar sus limitaciones que enumeraremes a continuación.

- i) Este método pone especial énfasis sobre las propiedades de K(W V) asegurando la convergencia de operadores que de otra manera serían divergentes en el origen cuando las fuentes de campo son puntuales.— Por este razón el término de contacto no es obtenido de la (1.7b); como sucede en otros métodos de deducción (14,15) que no parten de la ecuación de Dirac y ello es debido a que en (1.7b) el punto r=0 resulta excluído.—

 Resulta claro además la dependencia en el campo eléctrico del operador de contacto vía la función K(W V); y una de las preguntas que intentacor responder en este trabajo es la siguiente: Qué sucede con esa dependencia cuando el electrón no apareado en un complejo está sujeto a un campo eléctrico no originado por un único núcleo? Aparecen nuevas contribuciones debido a este nuevo efecto?

 Debe recalcarse también que K(W V) incluye todas las posibles correcciones relativistas.—
- ii) Si K(W V) ≠1 en (1.4) la contribución de las componentes débiles del spinor de Dirac, no puede despreciarse ni en la normalización ni en le
 evaluación de los operadores impares de la teoría de Dirac (16).~
- iii) Si K(₩ V) ≠ 1 la ecuación (1.4) ya no es una ecuación de autovalores como lo ha señalado Löwdin (10).
 - iv) El hamiltoniano hiperfino resultante no es hermitiano debido a la presencia de un término proporcional a i E.A el cual es nulo en simetría esférica, pero puede ser distinto de cero bajo otras circunstancias.-

Estas tres últimas dificultades son propias de la aproximación de Blinder y son similares a las presentadas por el método de Pauli de reducción al límite no relativista.-

Podríamos preguntarnos en este instante porqué razón no se calcula directemente sobre la ecuación de Dirac la perturbación hiperfina dada por el término e $\propto \Lambda$; esto ha sido hecho en primer orden de perturbaciones dando — contribuciones finitas (18,19) pero presenta la dificultad de que en segundo orden la contribución es divergente.—

II- EL HAMILTONI NO DE INTERACCION HIPERFINA

TRES DIFERENTES AFROXIMACIONES AL PROBLEMA DE VARIOS ATOMOS

a) EL LETODO DE BLINDER.-

a.a La interacción hiperfina dipolar y orbital .-

En esta sección nos interesa extender el método descripto en la secció. El para un sistema de varios átomos (Ej. Teoría de Campo Ligante), para lo cual podemos partir de la ecuación (1.3b) y usar potenciales puntuales

cual podemos partir de la ecuación (1.3b) y usar potenciales puntuales
$$V = \frac{z_c}{r_c} + \sum_{L} \frac{Z_L}{r_L}$$
 (2 a l)
$$\frac{1}{1} = \mu_N \left[\sqrt{\frac{1}{c} \cdot \frac{r_c}{r_c}} + \sum_{L} \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \frac{r_L}{r_L}} \right] + \frac{1}{2} M_0 \times r_c$$
 (2 a 2)

Con r_C y r_L la distancia electrón-núcleo central y electrón-núcleo ligado respectivamente; donde hemos distinguido con el subíndice c y I al átoro central y a los ligantes por simple comodidad.-

Como se verá en b) de esta sección II, esta distinción no es esencial aunque la utilización del átomo central como origen de coordenadas implica la elección de una medida como se discutirá en b sección II.-

En la (2 a 2) hemos agregado un campo magnético exterior uniforme.

Con estas definiciones de los potenciales y a partir de la ecuación (1.4)

puede encontrarse

$$| \int_{\mathsf{h}}^{\mathsf{h}} \int_{\mathsf{h}}^{\mathsf{h}} = K(\Psi V) \left\{ 2 \mu_{\mathsf{h}} \mu_{\mathsf{h}} \left[\sqrt[3]{\frac{1}{r_3}} + \sum_{\mathsf{l}}^{\mathsf{l}} \sqrt[3]{\frac{1}{r_{\mathsf{l}}}} \right] + (2.3.3.2) \right. \\
 + 2 \mu_{\mathsf{h}} \mu_{\mathsf{h}} \left[\sqrt[3]{(\mathbb{I}_{\mathsf{c}} \nabla)(\mathbb{I}_{\mathsf{r}} \nabla)(\mathbb{I}_{\mathsf{r}} \nabla)(\mathbb{I}_{\mathsf{r}} \nabla)(\mathbb{I}_{\mathsf{l}} \nabla)(\mathbb{I}_{l$$

$$\overrightarrow{y} \cdot (\nabla \cdot \nabla \cdot \overrightarrow{B/r}) = -\overrightarrow{Y} \cdot \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{\nabla}^2 (1/r) + (\overrightarrow{Y} \overrightarrow{\nabla}) (\overrightarrow{B} \overrightarrow{\nabla}) (1/r)$$

y el hecho de ser el rotor un operador diferencial invariante ante traslaciones; se observa además que (2.a3) es la contribución análoga a la (1.7a) y (1.7b).— Y hemos dejado de lado la interacción Zeeman con el campo magnético exterior.—

En adición a (2.a.3) se obtiene.

$$\iint_{\mathbf{h}} \mathbf{\hat{y}} = -\frac{\mathbf{i} \cdot \mathbf{e}}{2 \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{c}^2} \mu \, \mathbf{K}^2(\mathbf{W} \, \mathbf{V}) \left\{ \nabla \, \mathbf{V} \cdot \mathbf{\hat{A}} \right\} + \frac{\mu \, \mathbf{e}}{\mathbf{m} \cdot \mathbf{c}^2} \, \mathbf{K}^2(\mathbf{W} \, \mathbf{V}) \left[\mathbf{S} \left(\nabla \, \mathbf{V} \cdot \mathbf{\hat{A}} \right) \right] \left(2 \cdot \mathbf{a} \mathbf{A} \right)$$

El primer término de (2.a4) no es hermitiano, pero es nulo en simetade esférica, y no nos ocuparemos momentameamente de su contribución, ya que este término no tiene fisicamente ningún sentido.— Solamente analizaremos al término de esta sección el porqué de su aparición, ocupándono momentameamente de los tórminos restantes.— Con el potencial (2.a1) y la función K(V) es redefinida de la forma

$$K(\mathbf{W} \ \mathbf{V}) = \left[1 + \frac{\mathbf{W}}{2 \text{ m c}^2} + \frac{\mathbf{r}_{oc}}{\mathbf{r}_c} + \sum_{L} \frac{\mathbf{r}_{oL}}{\mathbf{r}_L}\right]^{-1} \mathbf{y} \qquad (2.a5)$$

$$K(\mathbf{W} \ \mathbf{V})_{NR} = \left[1 + \frac{\mathbf{r}_{oc}}{\mathbf{r}_c} + \sum_{L} \frac{\mathbf{r}_{oL}}{\mathbf{r}_L}\right] \qquad \text{con } \mathbb{W} (2 \text{ m c}^2)$$

$$\mathbf{r}_{oc} = \frac{\mathbf{z}_c}{2 \text{ m c}^2} \stackrel{e^2}{\mathbf{z}} \qquad ; \quad \mathbf{r}_{oL} = \frac{\mathbf{z}_L}{2 \text{ m c}^2}$$

Y su comportamiento está dado por:

Con este comportamiento se obtiene la convergencia de operadores que de otra manera serían singulares o indeterminados en los puntos r = 0 y r = 0, tal es el caso de (2a.3a) y (2a.3b) y (2a.3c).— En cuanto a estos dos últimos debe tenerse en cuenta que el operador $\left[(S\nabla)(I_i\nabla)(1/r_i) \right]_{r_i \neq 0}$ puede obtenerse directamente por diferen-

ciación:
$$\frac{1}{r_{i}^{3}} \overrightarrow{S} \overrightarrow{I}_{i} - \frac{3}{r_{i}^{5}} (\overrightarrow{I}_{i} \overrightarrow{r}_{i}) (\overrightarrow{S} \overrightarrow{r}_{i}) \right]_{r_{i}} \neq 0 \quad \text{para todo valor de i.-}$$

Los puntos r =0 y r =0 están excluídos por la presencia de K(W V) y por lo tanto

Y en lo referente a este operador la generalización a sistemas poliatómicos correspende a lasimple suma de la interacción entre el electrón y cada val de los núcleos.-

En lo referente al término de contacto esta generalización no es trivial y exige un análisis detallado, dado que esta contribución debe ser generales por el término hermitiano de MALI.

a.b La interacción hiperfina de contacto.-

Para obtener dicha interacción partimos del tírmino hermitiano de que puede escribirse usando (2.al) y (2.a2)

$$\frac{\sqrt{\frac{c}{2}} - \kappa^{2}(\mathbf{V})_{NR} \left[\overrightarrow{\mathbf{S}} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{A}) \right] = -2 \mu \mu_{N} \left\{ \underbrace{\kappa_{\mathbf{c}}^{\mathbf{r}_{\mathbf{c}}} - \left(\overrightarrow{\mathbf{S}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{r}_{\mathbf{c}}} \right) (\overrightarrow{\mathbf{I}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{r}_{\mathbf{c}}}) \right] + \frac{\sqrt{\frac{c}{2}} - \kappa_{\mathbf{c}}^{2} - \kappa_$$

Examinaramos el comportamiento de los elementos de matriz de este operador para cuya evaluación utilizaremos una función de onda orbital molecular (33) construída por combinación lineal de funciones de onda atómicas no relavivistas; en analogía a la aproximación de Blinder descripta en la sección I. (Esta sección 2b nos permitirá observar que la utilización de funciones atómicas no relativistas no está completamente justificada.)

Con el propósito de efectuar la evaluación citada dividimes los integrales en regiones donde la función K'(V,V) toma ciertos valores fijos.—
Escribimos:

R representa la distancia entre el núcleo central y el núcleo del ligente L.-Donde las regiones comprendidas dentro de los límites de cada integral son tales que en ellas K²(UV) pueda ser aproximada por una función más - simple que la (2.2.5)

i) Región 0
$$-\tilde{\mathcal{E}}_c$$
; donde $r_c \ll /\tilde{\mathcal{E}}_c / \ll /\tilde{R}_L / 3$;

Dentro de esta región $K^2(WV)_{NR} = \frac{r^2}{(r+r)^2}$

$$\int_{0}^{\xi_{c}} K^{2}(WV) \frac{\mathbf{r}_{oc}}{\mathbf{r}_{c}^{2}} d\mathbf{r}_{c} = \int_{0}^{\xi_{c}} \frac{\mathbf{r}_{oc}}{(\mathbf{r}_{c} + \mathbf{r}_{oc})^{2}} d\mathbf{r}_{c} = \left[1 - \frac{\mathbf{r}_{oc}}{\xi_{c} - \mathbf{r}_{oc}}\right]_{0}^{N} \left(\frac{\mathbf{r}_{oc}}{(\mathbf{r}_{c} - \mathbf{r}_{oc})^{2}}\right] d\mathbf{r} = 1$$

Asi, en esta región:

$$K^{2}(V)_{NR} = \frac{r_{oc}}{r_{c}^{2}} = 4 \pi r_{c}^{2} (r_{c})$$
 (2.a.10)

y hemos usado como variables de integración r para recordar que el ésigen de coordenadas está ubicado sobre el núcleo central.—
Debemos calcular ahoras (r = r/r)

$$\begin{cases} \sum_{M_0}^{\epsilon} K^2 - \frac{r_{oc}}{r_{c}^4} & \text{si}_c - (\hat{s} \hat{r}_c)(\hat{l}_c \hat{r}_c) \end{cases} W_{M_0} d\vec{c} = \vec{l}_a \quad (2.a.11)$$

Si desarrollamos 4 en un conjunto completo de autofunciones del ion central (20)

$$\int_{M_0} = \sum_{n \in \mathbb{N}_m} a(n \mid n) \mathcal{L}_{n1}(\mathbf{r}_c) \Theta_{1m} (\theta_c \psi_c) \qquad (2.a.12)$$

la cual además ser multiplicada por la función de spin electrónico y las funciones de spin nuclear, que dejamos de lado, funciones que supenemos autofunciones de S^2 , I^2 , m_g y $m_{\bar{I}}$;

$$I_{a} = \sum_{\substack{n \mid m \\ n' \mid m'}} \frac{1}{a'} (n \mid m) \ a \ (n'l'm') \begin{cases} \mathcal{E}_{c} \\ X_{nl}(r_{c}) & \frac{r_{oc}}{(r_{c} + r_{oc})^{2}} X_{n'l'}(r_{c}) \ dr_{c} \\ x_{nl}(r_{c}) & \frac{r_{oc}}{(r_{c} + r_{oc})^{2}} X_{n'l'}(r_{c}) \end{cases}$$

$$\mathbf{x} \left(\Theta_{\mathrm{lm}}^{\downarrow}(\theta_{\mathrm{c}} \psi_{\mathrm{c}}) \Theta_{\mathrm{l'm'}}, (\theta_{\mathrm{c}} \psi_{\mathrm{c}}) \left[s \, \mathbf{I}_{\mathrm{c}} - (\vec{s} \, \hat{\mathbf{r}}) (\vec{\mathbf{I}} \, \hat{\mathbf{r}}) \right] d\omega \right)$$

pero dadas las formas usuales de las funciones no relativistas $\chi_n \psi(r_c)$ para $l_c \neq 0$ y teniendo en cuenta (2.a.10)

$$4\pi \left(\int_{0}^{2\pi} (\mathbf{r}_{c}) X_{nl}^{\dagger} (\mathbf{r}_{c}) X_{n'l'} (\mathbf{r}_{c}) d\mathbf{r}_{c} = 4\pi \left[X_{nl}^{\dagger} (\mathbf{r}_{c}=0)X_{n'l'} (\mathbf{r}_{c}=0)\right] = 0$$

$$1 \neq 0 \quad (2 \cdot \epsilon \cdot 15)$$

$$1' \neq 0$$

tenemos

$$I_{a} = 4\pi \sum_{n_{1}, n'} a'(n \circ \alpha) a(n' \circ \alpha) X_{no}^{*}(0) X_{n' \circ}(0) \bigoplus_{o \circ} \bigoplus_{o \circ} \left[S \ I_{c} - (S \ r_{c})(I_{c} r_{c}) \right] dw = 8\pi / 3. \ S \ I_{c} \left[\sum_{n_{1}, n'} a'(n \circ \alpha) a(n' \circ \alpha) X_{no}^{*}(0) X_{n' \circ}(0) \right] = \frac{8\pi }{3} \ S \ I_{c} \left[\prod_{n_{1}, n'} (r_{c} = 0) \right]^{2}$$

$$(2.a.14)$$

Debe notarse que en las integrales anteriores del tipo

$$\int_{0}^{\xi_{c}} X_{n1}^{\dagger}(\mathbf{r}_{c}) \frac{\mathbf{r}_{oc}}{(\mathbf{r}_{c}+\mathbf{t}_{oc})^{2}} X_{n'1}, (\mathbf{r}_{c}) d\mathbf{r}$$

 $\int_{0}^{C_{c}} X_{n1}(\mathbf{r}_{c}) \frac{\mathbf{r}_{oc}}{(\mathbf{r}_{c} + \mathbf{t}_{oc})^{2}} X_{n'1}, (\mathbf{r}_{c}) d\mathbf{r}$ para que el factor $\frac{\mathbf{r}_{oc}}{(\mathbf{r}_{c} + \mathbf{r}_{oc})^{2}}$ pueda ser considerado como \mathbf{r}_{c} es necesarão

que la función de onda X (r) tenga una variación muy pequeña en la zona donde este factor es sensiblemente no nulo, o sea en una zona del orden de $0/10^{-13}-10^{-11}$ cm, y esta condición se cumple para funciones usualos no relativistas .-

Oblas contribuciones edicionales en osta región son dedus por

$$\sum_{\mathbf{L}} \left(\sum_{\mathbf{L}} \mathbf{r}_{\mathbf{C}} \mathbf{r}_{\mathbf{L}} \right) = \left(\mathbf{I}_{\mathbf{L}} \mathbf{r}_{\mathbf{C}} \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \right) \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \right) d \mathcal{T} \qquad (2.a.15)$$

$$\sum_{\mathbf{L}} \left(\sum_{\mathbf{L}} \mathbf{S}_{\mathbf{L}} \right) \left(\mathbf{S}_{\mathbf{L}} \mathbf{S}_{\mathbf{L}} \right) \right) \right) d \mathcal{T} \qquad (2.a.16)$$

$$\sum_{\mathbf{L}} \left(\mathbf{S}_{\mathbf{L}} \mathbf{S}_{\mathbf{L}} \right) \right) \right) d \mathcal{T} \qquad (2.a.17)$$

En la región que estamos considerando $r_{t} = R_{t}$ y $r_{t} = R_{t}$

For otra parte los operadores que se encuentran entre corchetes tal cual han sido escritos operan sobre partes angulares, nuclear y de spin de la función de onda, si en esta zona tenemos en cuenta el desarrollo (2.a.12) bajo la suposición de que en ella las funciones $X_{no}(r_c)$ son lentemento variables o iguales a $X_{no}(r_c=0)$ la (2.a.15) quedará

$$x = \begin{pmatrix} \frac{r_{oc} - 16}{r_{oc} + r_{oc}} & \frac{2}{r_{c} + r_{oc}} \\ \frac{r_{oc} - 16}{r_{c} + r_{oc}} & \frac{2}{r_{c} + r_{oc}} \end{pmatrix}$$
 (angular, S, I) dw

y como la integral radial es la que determina el orden de magnitud ésta puede ser accrita como

$$\frac{\mathbf{r}_{cc}^{2}}{\mathbf{R}_{L}^{2}} \int_{0}^{\xi_{c}/v_{oc}} \frac{\mathbf{x}^{2}}{(\mathbf{x}+1)^{2}} d\mathbf{x} \left(\frac{\mathbf{r}_{oc}}{\mathbf{R}_{L}}\right)^{2} \left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{c}}{\mathbf{r}_{oc}}\right)^{3}$$

Si r 10 $^{-13}$ cm 2 10 $^{-11}$ cm , R 2 10 cm la contribución de (2.a.15) es del orden de 10 veces menor que la contribución de Ia y puede despreciarse.-

De una manera similar puede obtenerse la misma conclusión respecto de la contribución de (2.2.16) y (2.2.17) en esta región.-

ii) Región
$$\tilde{\mathcal{E}}_{c}$$
 --- $(\tilde{R}_{L} - \tilde{\mathcal{E}}_{L})$ donde r_{oc} , $r_{oL} \langle \mathcal{L} / \mathcal{E}_{c} / \mathcal{L} \mathcal{L} R_{L}$ --

En sesta región intermedia entre el ion central y cada ligante, según lo visto en (2.a.5), $K^2(/V)_{NP} = 1$

La contribución proveniente de (2.a.11) es

t

La constitución proveniente de (2.a.11) es

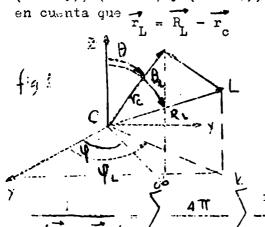
$$\frac{r_{c}}{r_{c}} = \frac{r_{c}}{r_{c}} = \frac$$

Y la contribución de este término será del orden 10-2 veces la contribución de I y puede despreciarse a condición de que

$$/X_{nl}(r_c)X_{n'l'}/_{max} \frac{v}{x_{no}}(0)X_{n'6}(0)$$

Condición que se cumple aproximadamente dadas las formas usuales de las funciones de onda(20).-

Cemo contribuciones adicionales a esta región estarán las originadas por (2.a.15), (2.a.16) y (2.a.17), con $K^2 = 1$ y para estudiarla debemos tener en cuenta que \longrightarrow



(fig. 1)

y como en esta zona $/R_L/ > /r_c/$

podemes utilizar el desarrollo de

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{j}^{2}-r_{j}^{2}}}$$
 en

armónicos estéricos (21).-

$$\frac{1}{\sqrt{R_L} - r_c} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2K+1} \sum_{\substack{l=-k \\ l=-k}}^{\infty} \frac{r_c}{K+1} Y_k^{mk}(\theta \psi) Y_k^{-mk} (\theta \chi_L) (2.a.18)$$

Dance les ingules indicades son dados en la figura l.Selectioners above la contribución del primer operador del corchete
these Statis estilicando (2.a.18) y (2.a.12) resulte:

$$\sum_{L} \int_{\varepsilon_{c}}^{R_{c}-\varepsilon_{c}} \psi_{Mo} \frac{\tilde{\sigma}_{c}}{r_{c}^{3}} (\tilde{s} \tilde{I}_{L}) (\tilde{r}_{c} \tilde{r}_{L}) \psi_{Mo} d\tilde{s}_{=}$$

$$\sum_{\substack{n \in \mathbb{N} \\ n \in \mathbb{N} \\ n \in \mathbb{N}}} \frac{1}{a^{n}} (n \mid n) \approx (n' \mid 1' \mid m') \sum_{\substack{k, k \in \mathbb{N} \\ k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{54 \pi^{3}}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N} \\ c}} \frac{1}{a^{n}} (r_{c}) \frac{r_{c}}{r_{c}} \frac{r_{c}}{(R_{L}-r_{c})} \frac{r_{c}}{r_{c}} + \sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ R_{L}}} \frac{54 \pi^{3}}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N} \\ n' \in \mathbb{N}}} \frac{1}{(2k_{1}+1)(2k_{2}+1)(2k_{3}+1)} \times \left(\sum_{\substack{k' \in \mathbb{N}$$

$$\times \sum_{\substack{m_1,m_2,m_3\\ 1}} \left\{ \boldsymbol{\Theta}^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{\psi}) \boldsymbol{\Theta}_{1,m'}(\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{\psi}) \boldsymbol{Y}_{\mathbf{k}_1}^{m_1}(\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{\psi}) \boldsymbol{Y}_{\mathbf{k}_{1}}^{m_2}(\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{\psi}) \boldsymbol{Y}_{\mathbf{k}_{2}}^{m_2}(\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{\psi}) \boldsymbol{Y}_{\mathbf{k}_{2}}^{m_2}(\boldsymbol$$

$$Y_{\log 3}^{m}$$
 ($\theta \varphi$) $Y_{\log 3}^{-m}$ ($\theta \mathcal{Q}$) dw x (functiones de spin y nuclear, S , I) (2.5.19)

Considerando la integral radial en (2.a.19)

$$\int X_{n1}^{\downarrow}(r_c) \frac{r_{oc} \overline{r_c} (\overline{R_L} - \overline{r_c})}{r_c^3} \frac{r_c^k}{r_c^{k+3}} X_{n'1}, (r_c) r_c^2 dr_c <$$

dado que \mathcal{E}_{c} el máximo de esta expresión corresponde a $k_1+k_2+k_3=<-2$ en cuyo caso (2.a.20) es del orden $(X_{n_1}^{l}, X_{n_1}^{l})_{max} = \frac{x_{oc}}{R_{l}}$; o sea que la

De dua namera totalmente análoga a ésta puede demostrarse que las restantes confribuciones (2.a.16) y (2.a.17) en esta zona son del mismo orden y pueden despreciarse.

iii) Región (R-E) - (R+E) con r (E K R pare un de ligante L.Dentro de esta región tenemos puevamento.

K²(W₁V)
$$\sim \frac{r_L}{(r_L + r_{0L})^2}$$
 come en la region 1

Dado one el llamado átomo central no tiene una diferencia substancial con los ligantes en lo que se refiere a elección de origen de coordenadas, — (Ec. 2.a.8 es completamente simétrica en c y L), una estimación de las contribuciones en esta región puede hacerse siguiendo el tratamiento dado en i).— Así podrá observarse que la única contribución significativa proviene del término

$$\sum_{\mathrm{LL'}} \gamma_{\mathrm{L}} \frac{\mathbf{r}_{\mathrm{L'}}}{\mathbf{r}_{\mathrm{L}}^{3} \mathbf{r}_{\mathrm{L'}}^{3}} \left[(\vec{\mathbf{s}} \ \vec{\mathbf{I}}_{\mathrm{L}}) (\vec{\mathbf{r}}_{\mathrm{L}} \ \vec{\mathbf{r}}_{\mathrm{L'}}) - (\vec{\mathbf{s}} \ \vec{\mathbf{r}}_{\mathrm{L}}) (\vec{\mathbf{I}}_{\mathrm{L}} \ \vec{\mathbf{r}}_{\mathrm{L'}}) \right]$$

Colean L = L' dando la interacción hiperfina de contacto sobre el liganto L, ca la vecindad del cual $K^2(V V)$ tiene una forma análoga a la dada por (2 a.10) resultando en ese caso la contribución

$$2 \frac{8\pi}{3} \sqrt[8]{\mu_0 \mu} / \frac{\mu_0 (r_{L=0})^2 \vec{s} \vec{l}_L}$$
 (2.a.26)

para al L considerado.-

a.c. Algunos comentarios referentes al método descripto .-

En esta sección hemos podido observar que caso de sistemas poliatómicos la interacción hiperfina puede escribirse como suma de las interacciones individuales del electrón con cada uno de los núcleos (Ecs. (2.a.7), (2.a.14) (2.a.20); si uno olvida la presencia del término no hermitiano.— El origen de este término es debido a que, como observaremos en la próxima sección, la aproximación al límite no relativista no ha sido efectuada consistentements.—

propósito de la próxima sección es eliminar los términos no hermitiames del Hamiltoniano y observar si efectuando la transformación consistentemente se obtiene un término similar de análego al no hermitiano (ler. término de Ec. 2.a.4), ya como es conocido el término usual de tipo i E p

conduce a la corrección 2 2

 $z = \frac{h^2}{8 m^2} \frac{e^2}{e^2} / (0)/2$ para átomos hidrogenoides(22).

IN-b. - LA PROXIMACION DE FOLDY-COUTHUYSCN(17).-

II-b.a). La transformación F-7 (Foldy-Youthuysen) para la partícula libre.

El metodo descripto en la sección 11-a, está basado en el llamado método de los dos componentes, cuyo fundamento es el estudio de las soluciones de la ecuación de Dirac para la partícula libre.-

En efecto, las soluciones de la ecuación (1.1) (con $\Pi = p(i=0)$ y V =0) ($c \approx p + \beta m c^2$) V = EV (2.5.1)

Dondo el signo \pm indica las dos posiciones de spin.— En el límite no relativista $w = E - mc^2 \sim p^2/2m \ll mc^2$

y as por ello que las componentes g t son llamadas fuertes pues además mena la ecuación (1.3.a)

$$f_{\lim NR}$$
 g pues en este caso $K = \left(1 + \frac{y}{2mc^2}\right)^{-1}$ NR

f
$$\frac{-\mathbf{v}}{\mathbf{v}} = 0$$
 $(-\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{c}})$ g donde $0(\mathbf{v}/\mathbf{c})$ significa del orden de (\mathbf{v}/\mathbf{c}) y orden 0

isi, si uno desprecia los componentes débiles (f) vemos que se comete un error del orden $(v/c)^2$ en la normalización. Simultaneamente si uno está interesado en la evaluación del elemento de matriz de un operador par 3 (*) el error que se como te es del mismo orden, y lo mismo sucode para operadores impares "Y" (🛂)•~

De tal forma, si uno desprecia los términos de orden (v/c)² la teprís de dos componentes es exactamente equivalente a la teoría de Dirac .-

Sin embargo, si uno pretende encontrar correcciones relativistas esta equivalencia deja de ser válida y en ese caso se presentan todas las dificultades mencionadas en (1) .- Otras dificultades que se presentan, aún en el menor orden, concernientes a las propiedades de los operadores de la teoría de Dirac en la teoría de dos componentes pueden encontrarse en ref.(17).-

Como consecuencia que debe recalcarse en este caso las componentes g y f dejan de representar estados de energía definida puesto que al considerar K≠1 la ecuación (1.4) deja de ser una ecuación de autovalores.-

Foldy y douthuysen demuestran entre otras cosas que para una partícula libre do Dirac existe una representación en la cual para energías relativistas y no relativistas, los estados de energía positiva y negativa se describen por funciones de dos componentes .-

Para ello observan que la razón esencial de porqué son necesarias cuatro componentes para describir un dado estado de energía (≥0) en la teoría de Dirac, es que el Hamiltoniano (2.b.1) en esta representación contiene operadores impares (p) .-

De tal manera, si fuera posible efectuar una transformación canónica que nos lleve del hamiltoniano de Dirac a otro equivalente pero libre do operadores impares, entonces sería posible representar estados de energía positiva y negativa por funciones de onda que tuvieran solo dos componentes en cada caso siundo el otro par de componentes identicamente nulas .-Dicha transformación existe y está definida a partir de

nectan a las componentes fuertes con las débiles y viceversa.

(Djemplos p; r; l; T; P(paridad); B) cumpliéndose P, B=0 Un operador "Y" es impar si da elementos de matriz que conectan las componentes d'biles y fuertes

(Ej. ਕੋ, β ਕ etc.) Cumpliéndose aqui [Y,B]]=0 donde [,] + significe enticonmutador
$$W = i h \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad donde$$

$$W = e^{iS} W e^{-iS} - i h e^{iS} \frac{\partial e^{-iS}}{\partial t} \quad (1) \quad y \quad (2.b.4)$$

$$W = e^{iS} W$$

Con la condición To operador par.-

F-W encontraron el operador S independiente del tiempo dado por

$$S = -\frac{i}{2 m c} \int c \left(p \left[-\frac{mc}{p} tg^{-1} \frac{p}{mc} \right] \right)$$

y con ello
$$\mathcal{K}' = \beta \left(p^2c^2 + m^2c^4\right)^{\frac{1}{2}} = \beta/E_p/\text{ operador par}$$
 (2.6.b)

luego: $\mathcal{K}' \psi = \frac{E_p}{E_p}$

y vemos que las soluciones superiores que representan estados de energía positiva y los inferiores energía negativas. Ellas están dadas por

$$\mathcal{E}' = \frac{1}{2}(1+\beta) \left(\frac{2 E_{p'}}{E_{p'} + mc^{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\beta mc^{2} + c\alpha p'}{E_{p'}} \right] \left(p' \right) e^{ip'r'} dp' \quad (2.b.6)$$

$$f' = \frac{1}{2} (1-\beta) \left(\frac{2 E_{p'}}{E_{p'} + mc^{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \left[1 - \frac{mc\beta + c\alpha p'}{E_{p'}} \right] \mathcal{M} \left(p' \right) e^{ip'r'} dp' \quad (2.b.7)$$

(*) La operación e S We -iS equivale al desarrollo

$$H' = e^{A} H e^{-A} = \text{Not} \left[A \text{ M} + \frac{1}{2} \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \frac{1}{2} \left[A \text{ M} \right] \right]$$

$$= e^{A} H e^{-A} = \text{Not} \left[A \text{ M} + \frac{1}{2} \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \left[A \text{ M} \right] + \dots + \frac{1}{n!} - \dots + \frac{1}{n!} -$$

Estas g' y f' representan efectivamente spinores de dos componentes, pues cualquier spinor 2 de cuatro componentes puede ponerse como la suma de dos spinores g y f que tengan componentes solo superiores e inferiores de la siguiente manera:

 $\Omega = g + f \quad \text{con} \quad g = \frac{1}{2} (I + \beta) \Omega y f = \frac{1}{2} (I - \beta) \Omega x$ Observese además que las ψ (p') do (2.b.6) y (2.b.7) es

Desde que Ino es una función "s" de Dirac en su dependencia espacial la transformación F % sobre la función de onda no es una transformación puntual.— si vemos que V sobre una vecindad del orden de la longitud de onda compton del electrón alrededor del púnto.—

Una función de onda que en la "vieja" representación (Dirac) correspondía a un estado en el cual la partícula estaba localizada en un punto definido, en la nueva representación $(F-\mathbb{R})$ esa función corresponde a la partícula "desparramada" sobre una región finita.— Para entender esto basta observar que el operador r' en la nueva representación es $\widehat{\mathbf{r}}$

$$\frac{1}{r'} = e^{iS} - e^{-iS} = \frac{1}{r} - \frac{i \beta \alpha}{2E} + \frac{i \beta (\alpha p) p - (\sqrt{x} p) p}{2E p}$$

$$\frac{1}{p} = \frac{i \beta (\alpha p) p - (\sqrt{x} p) p}{2E p} = \frac{1}{p} = \frac{1}$$

Si entonces nos preguntamos cuál es el operador que en la nueva representación sea no en tendremos:

$$\overrightarrow{R} = e^{-1S} \xrightarrow{r} e^{iS} \xrightarrow{r} + \frac{i \cancel{p} \cancel{\alpha}}{2 \cancel{E}_p} - \frac{i \cancel{p} (\cancel{\alpha} \cancel{p}) \cancel{p} - (\cancel{\sigma} \cancel{x} \cancel{p}) \cancel{p}}{2 \cancel{E}_p (\cancel{E}_p + m) \cancel{p}}$$

Si uno calcula dR/dE, puede verse que este operador corresponde al operador velocidad convencional.-

En al estudio del electrón libre en la teoría de Dirac, se encuentra que su velocidad es descripta por dos términos, el primero corresponde a su velocidad convencional, al cual se añade un término que representa un rápido movimiento oscilatorio (Zitter bewegung)(24) el cual asegura que una medida de una componente de la velocidad instantánea dará la velocidad de la luz.—

Los resultados anteriores muestran que es posible separar en dos partes el operador posición, R (en la vieja representación) representando una especie de posición media de la partícula y otra parte R - r oscilando rápidamente alrededor de vero, con una amplitud del orden de la longitud de onda compton de la partícula. Siendo entonces R el nuevo operador significativo de la posición y esta operador es aquel que se identifica con la posición en la teoría no relativista.— (a) (p) an un punto dado estará constituida por contribuciones de Usobre...

11-b.b).-La transformación F.W. para la particula en campos eléctricos y magnéticos externos .-

Consideremos someramente lo que sucede con una partícula en un campo eléctrico derivable de un potencial escalar V .-

Fara el caso de una partícula libre los estados pueden clasificarse como de ener gía positiva o negativa que ellos correspondan a autovalores 11 para el operah mc+ ox pc; el cual era una constante de movimiento pues con mutabacon el Hamiltoniano (2.b.1).

En el caso actual en que el hamiltoniano es

$$V_0 = c \vec{x} \vec{p} + \beta m c^2 - e V$$
 (2.b.8)

El operador mencionado ya no es una constante de movimiento, pues
$$\left[\beta \text{ m c}^2 + C\alpha \overrightarrow{P} - e \text{ V}, \frac{\beta \text{ m c}^2 + \alpha \overrightarrow{p} \text{ c}}{F}\right] = \frac{1 e C \alpha \overrightarrow{V}}{F}$$

Físicamente esto significa que si observamos el campo eléctrico como una perturbación, uno plede decir que el campo eléctrico mezcla soluciones de la partícula libre correspondiente a estados de energía positiva o negativa .-Si el campo eléctrico es suficientemente débil el hamiltoniano posee en orden cero un conjunto completo de autofunciones con autovalores de energía clasificables en positivos o negativos .-

Lo contrarão sucede con campos fuertes na que la separación entre estados de energía positivas y negativas no tiene un límite definido, y la utilidad de esa descripción se pierde completamente.-

Puede definirse mas cuantitativamente una interacción débil exigiendo que los términes de la interacción no tengan componentes espaciales de Fourier comparables con o mayores que mc, tal què no sean posibles transiciones entre estados de partícula libre con diferencias de momentos iguales o mayores que mc, valor justo que corresponde a la cantidad de energía y momento requerida para creación de pares.-

En esas circunstancias se tiene esencialmente un problema no relativista y de aqui que en este deminio, una representación por una teoría de dos componentes puede ser valiosa .-

Debido a la presencia de la interacción, ya no será posible hacer una transformación canónica única, como la descripta en la sección (2.b.a); para obtener un hamiltoniano libre de operadores impares; pero en su lugar puede hacerse una secuencia de transformaciones, cada una de las cuales elimine del hamiltoniano los operadores impares en un orden mayor que el parámetro de desarrollo (1/mc).- Los parámetros reales adimensionales del desarrollo son: _n__ y y de aquí se observa que los términos sucesivos del desarrollo dacrecerán rápidamente de magnitud a condición de que los potenciales de intavacción no varien apreciablemente sobre una longitud de onda de compton de

de la particula (h/mc), y en el tiempo, sobre el período utilizado por la luz para atravesar la longitud de onda Compton.-

Esto es equivalente a la restricción impuesta anteriormente sobre las componentes de Fourier de la interacción.

De esta forma se obtiene en la nueva representación un nuevo Hamiltoniano par, el cual es ena serie infinita de potencias de l/mc; dicha serie será convergente a condución de que la interacción sea débil en el sentido que especificamos anternomentes.

En el caso de una partícula de Dirac sujeta a interacciones, el hamiltoniaro de la acuación (1.1) puede escribirse como

$$\% = \beta m c^2 + P +$$
 (2.b.10)

Donde \mathcal{F} es un operador par dado en este caso por $\mathcal{F} = -e \ V \ Y$ es un operador imper dado por $Y = C \propto \overline{W}$.

En forma similar a la descripta en (2.b.a) la transformación canónica que se considera es:

$$S_1 = \frac{i}{2 \text{ m c}^2}$$
 Y. (2.b.11) y en general para cada secuencia:

$$S_n = -\frac{i}{2 m c^2} Y_{n-1}$$
 (2.b.12) donde Y_{n-1} el operador impar de

mayor orden que aparece en H dondes

$$16_{n} = e^{+iS_{n}} 16_{n-1} e^{-iS_{n}}$$
 (2.b.13)

de tal forma $\sqrt[n]{n} = \mathcal{P}_n + Y_n$ donde $Y_n < (1/mc)^{n+1}$

Tomando las formas explícitas de \widehat{V} y Y aplicando a (2.b.10) las prescripciones (2.b.12), (2.b.13) y utilizando el desarrollo (2.b.5) se obtiene:

$$\frac{1}{16} = \frac{1}{8 \text{ m}^{2} \text{ c}^{2}} - e \text{ V} + \frac{1}{2 \text{ m}} \left[(\sqrt{6 \pi})^{2} - \frac{e}{8 \text{ m}^{2} \text{ c}^{2}} \right] \left[(\sqrt{6 \pi}), \left((\sqrt{6 \pi}) \text{ V} \right) \right] - \frac{1}{8 \text{ m}^{3} \text{ c}^{3}} \left((\sqrt{6 \pi})^{4} + Y_{3} \right) \left(\frac{1}{\text{mc}} \right)^{4} \right] \qquad (2.6.14)$$

De esta manera es posible desacoplar las componentes fuertes y débiles de $\bigvee_{n=0}^{\infty} e^{iS_n} \bigvee_{n=1}^{\infty} \text{ hasta un dado orden de 1/mc.- Si el electrón se supone en un estado de energía positiva : } \beta =1, la ecuación resultante para las componentes fuertes en el límite no relativista es$

$$\sqrt{\frac{1}{3}} q_{3} = \left(-e \ V + \frac{p^{2}}{2m} + \frac{e}{2mc} - (\vec{p} \ \vec{A} + \vec{A} \ \vec{p}) + \frac{e^{2}}{2mc^{2}} \vec{A}^{2} + \frac{e}{2mc} + \frac{e}{2mc} - (\vec{p} \ \vec{A} + \vec{A} \ \vec{p}) + \frac{e^{2}}{2mc} \vec{A}^{2} + \frac{e}{2mc} +$$

Observandose que 10 NR es hermitiano. - Además el hamiltoniano (2.b.14) describe la interacción entre el electrón y les campos de una manera mas complicada que el hamiltoniano de Dirac (25) (2.b.10).

Esta complicación es debida al heche de que la interacción no estía que corresponde a una carga puntual, sino aquella que corresponde a una partícula con una distribución de carga corrientes (momento megnético) y este efecto es debido a que la transformación F-W lleva a la introducción del nuevo operador posición para la partícula que puede ser identificado con el operador posición convencional.

La modificación en la forma de la interacción para la partícula puede entonces traterso a partir del hecho de que en la nueva representación, la interacción es expresada en términos de los petenciales y sus derivadas evaluadas en esta nueva posición media alrededor de la cual la partícula se encuentra "borroneada" dentro de una distancia finita h/mc.-

11-b.c).- Les potenciales eléctrices y magnétices.-

Come as conocido (26) y puede verse de la ecuación (2.b.15) el método F-W no es válido si las fuentes de campos eléctricos y magnéticos son cargas y dipolos puntuales, dado que los términos sucesivos del desarrollo se irán haciende más y más singulares en el origen, dando divergencias en la energía.—
Fara evitar esta dificultad y para colocarnos simultáneamente en una situación más real en lo referente a las interacciones electrónicas en las regiones nucleares, supondremos que las fuentes de campo son en realidad distribuciones finitas de cargas y corrientes.—

En este caso, la convergencia del desarrollo F-! depende de la "debilidad" de los potenciales.-

Teta condición puede ser expresada como:

$$\frac{e \, \nabla}{2} \langle \langle 1 \rangle \rangle = \frac{e \, A}{2} \langle \langle 1 \rangle \rangle$$
 (2.b.16)

y su complimiento depende de la forma de los potenciales elegidos.—
El potencial eléctrico en un punto del campo de coordenadas r (x,y,z) originado por varios núcleos, cada uno de ellos considerado como una distribución cládica de cergas es (27)

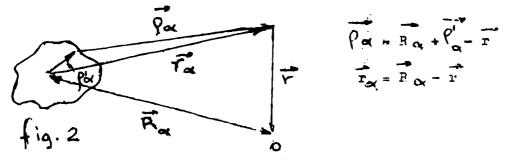
$$V(x y z) = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(x y z) = \sum_{\alpha} \left[\left(\frac{\int (\hat{P}_{\alpha})}{\hat{P}_{\alpha}} dV_{\alpha} \right) \right]$$
 (2.b.17)

Debe notarse que en adición al potencial (2.5-17) (distribución volumátrica de cargas) podría añadirse el efecto de una integral superficial (27) equivalente a una densidad superficial de cargas extendida a la superficie nuclear deda por l

 $\int_{\partial \alpha}^{\infty} (P\alpha) d\alpha \propto con \quad G_{\alpha}(P\alpha) = \frac{1}{P\alpha} \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} - V_{\alpha} \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} (1/P\alpha)$

En la ecuación (2,b.17) d (Pe) es la densidad de carga de la zona de los puntos fuentes, Pec es la distancia entre el punto fuente y el punto del campo; le integral en (2,b.17) está extendida al velúmen nuclear en las coordenadas nucleares (Pec).

La figura 2 muestra algunas de las distancias definidas



De una manera anúloga el potencial magnético vectorial de una distribución de corrientes

$$\overrightarrow{A} = \sum_{\alpha} \overrightarrow{A}_{\alpha} (x \ y \ z) = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\mathbf{J}(\overrightarrow{P}\alpha)}{\overrightarrow{V}_{\alpha} \overrightarrow{P}\alpha}} \ dv_{\alpha}^{i} + \frac{1}{2} \overrightarrow{H}_{\alpha} x \overrightarrow{r} \qquad (2.1.18)$$

con div k = 0; aqui J esta densidad volumétrica de corriente, la integral extendida al volumen nuclear sobre las coordenadas nucleares e^{-} .- En (2.5.18) heacs agregado un campo magnético uniforme exterior.-

La densidad de corriente ja depende de dos fenómenos: el efecto de los momentos magnéticos intrínsecca (spin) de los nucleones, y el momento magnético orbital de los nucleones.—

Nosotros hemos suplesto que las J_{∞} son funciones continues y diferenciables a partir de los cuales pueden obtenerse los campos, pero no haramos minguna suposición respecto de la estructura nuclear o respecto al esquene de acoplamiento de los momentos magnéticos de los nucleones dentro del núcleo.—

Dabe notarse además que la elección del origen O(fig.2) del sistema de coordenadas de la equación (2.b.18) implica la elección de una medida particular.

Aquí podría haberse agregade también una distribución superficial de corrientes (27)

| K \approx (P \approx) | d a \approx pero su emisión no quita generalidad al desarrollo.-

Esto no introduce ninguna dificultad ya sea si uno sigue las recomendaciones de Griffith(28) respecto de la invariancia de medida de la teoría de perturbacciones, o si se calcula directamente resolviendo exactamente la ecuación (2.b.10) solo introduce un factor de fase en la función de onda, pero no afecta la evaluación de las observables.—

Les ecuaciones (2.5.17) y (2.5.18) son completamente generales; pero si se tiene en cuanta el hecho de que para un electrón suficientemente lejos del núcleo, estos potenciales aparecen efectivamente como producidos por cargas puntuales y dipolos, y por ello más adelante utilisaremen las appresiones de los potenciales escritos de una mantra algudistinta.

$$V(y,y,z) = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha}} + \left[\left(\frac{\lambda(P_{\alpha})}{P_{\alpha}} a v_{\alpha}^{i} - \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \right) \right\} \right] (2.b.19)$$

$$A(x,y,z) = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{1}{N_{\alpha}} \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha}^{3}} + \left[\left(\frac{1}{N_{\alpha}} \frac{P_{\alpha}}{r_{\alpha}} a v_{\alpha}^{i} - \mu_{N} v_{\alpha}^{i} - \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha}^{3}} \right) \right\} (2.b.20)$$

conde z e es la caiga electrica del núcleo de pagneton nuclear, de es el factor giromagnético del núcleo de y T representa el spin nuclear del mismo núcleo.

Esta forma de escribir les petenciales més permitirá apparar les elementes de matriz de la energía eléctrica y magnética en contribuciones cercanas a cada núcleo, donde la estructura juega un papel importante, y en matribuciones lejanas a los núcleos, donde esto no sucede.-

II-b.d) .- La interacción dipolar magnética.-

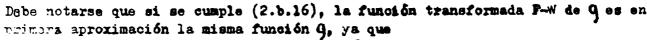
La evaluación de las distintas contribuciones de MR y de la energía W deba hacerse a través de la ecuación (2.b.15) para la función de onda 93, la cual es la transformada F-W de 9, esta última solución de la ecuación (2.b.10) con los potenciales dados por (2.b.17) y (2.b.18).-

Esta evaluación presenta varias dificultades. En principio deberíamos conocer la función g, solución exacta de la ecuación de Dirac(2.8.15), la cual no se conoce exactamente.

En segundo lugar para resolver (2.1/15) en forme execta és hecesario hacer suposiciones específicas acerca de las distribuciones de cargas y corrientes que den origen a los potenciales.-

como una primera aproximación, podríamos tomar 9, como la transformada F-W de un orbital molecular (21) formados como una combinación lineal de funciones de Dirac atómicos.-

Por supuesto que encontrar estos orbitales de Dirac (orbitales atómicos) implica las mismas dificultades que presenta la determinación de 9.La discusión que se presenta a continuación nos ayudará a encontrar alguna aproximación a estas funciones.-



 $g_3 = 0 \times p \left[-i(s_1 + s_2 + s_3) \right] g = g$ Nosotres tomaremos:

Donde Podesigna las componentes functes de la solución del preblema ajúnice y $\phi_{\rm OM}$ es la función debital melecular tipo C.L.O.A.—
Ante todo debemos notar que en puntos suficientemente alejades de los núcleos

los potenciales (2.b.19) y (2.b.20) se comportan como si fueran los producidos por cargas eléctricas puntuales y dipolos magnéticos puntuales, tal que en di-Φα » Φρα para rayy Λα chas zona:

Donde

A = 0 μ es la función de Dirac solución del problema para $V = \frac{2}{r}$ y A = 0 μ donde A = 0 es una distancia del orden del radio nuclear.

Para Za /137 << 1 las funciones de Dirac se comportan como las correspondiente funciones de Schroedinger para ragrandes (9) y es

donde You denota las funciones de Schroedinger no relativistas.-En las zonas cercanas al núcleo

$$\Phi_{D\alpha} = \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) \mathcal{E}_{D\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) \qquad (2.b.23)$$

Donde Zujes una función debilmente divergente (9) para r=0, la cual para ele trones tipo (5 tiene forma (9) (2z rz/ao) siendo ao el radio de la primera órbita de Bohr y $\chi = \left(1 - \left(z_{\alpha}/137\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}$

Como en nuestro caso los potenciales no se conocen específicamente, nosotros

Asi escribinos $\hat{g}_{\lambda} = \hat{c}_{\lambda io} = \sum_{\infty} c_{\infty} \hat{v}_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}) \hat{c}_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha})$

para nuestra función de onda aproximada, y examinaremos con ella las diversas contribuciones a Your ecuac**ió**n (2.b.15)...

i) En la equación (2.b.15) el término -eV describe la energía potencial del electrón en el campo de los núcleos, utilizando la (2.b.17)

$$\langle \phi_{Mo} / -eV/\phi_{Mo} \rangle = \sum_{\alpha} \left\{ \left(\phi_{Mo} \right) \left(\frac{\partial (R\alpha)}{\partial R\alpha} dV_{\alpha} \right) \phi_{Mo} dZ_{\alpha} + \left(\phi_{Mo} - \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha}} - \phi_{Mo} dZ_{\alpha} \right) \right\}$$
(2.b.25)

Donde la primera integral dentro de la llave es evaluada sobre las coordenadas electrónicas integrando sobre una pequeña región incluyendo el nícleo y la segunda extendida al resto del espacio excluyendo la región antes mencionada.-

En la equación (2.5.25) hemes despreciado un termino

el cual hemos supuesto pequeño, dado que este término da cuenta de las contribuciones multipolares del potencial (excluído el término puntual) en zonas que excluyen al núcleo y al dominio que lo rodea.-

ii) p²/2m representa la energía cinética del electrón y en lo que sigue no nos ocuparemos de él.-

iii)
$$\frac{e^{\frac{h^2}{2}}}{8 m^2 c^2} v^2 v = -\frac{\pi e^{\frac{h^2}{2}}}{2 m^2 c^2} \sum_{\alpha} \delta(e^{\alpha}_{\alpha})$$

Corresción similar a la dada en la sección l y a diferencia de aquella este término incluye directamente la distribución de cargas en el núcleo.-

iv) El término ((V v p) el cual lleva a la interacción spin órbita (29) Su contribución en las cercanías del núcleo puede ser discutida analogamente al caso de la energía potencial.-

v)
$$\frac{e}{2 \text{ m c}} \left[\text{p A} + \text{A p} \right] \text{con div A} = 0$$
 utilizando la ecuación (2.b.18) puede ponerse en la forma:

$$2 \mu \sum_{n = \infty}^{\infty} \sum_{n = \infty}^$$

Aqui la representa el momento angular del electrón relativo al múcleo e, y l es el momento angular respecto al origen del sistema de ocordenadas.-

Para término conduce a la interacción hiperfina debida al movimiento orbital del electrón, en la misma forma que en las deducciones usuales.— Sin embargo, en nuestro caso nosotros debemos evaluar la expresión

$$\langle \Phi_{No} \rangle = \overline{p} \left[\left(\overline{J}(\dot{v}_{\alpha}) dv_{\alpha}^{\dagger} \right) \Phi_{Mo} > (2.b.27) \right]$$

Fin le rocindad del núcleo

$$\oint_{M_0} \stackrel{N}{=} \sum_{\mathbf{r}} c_{\mathbf{r}} (\mathbf{r}_{\mathbf{r}}) + c_{\mathbf{r}} (\mathbf{r}_{\mathbf{r}}) + c_{\mathbf{r}} (\mathbf{r}_{\mathbf{r}}) \qquad (2.b.28)$$

expresión que resulta así, debido a que para valores pequeños de relas funciones de Schroedinger $Q_{\mathcal{A}}(\mathbf{r}_{\mathbf{u}})$ son lentamente variables, tal que podemos considetarlas como una constante igual a $Q_{\mathcal{A}}(0)$.-

Para investigar la forma en que la ecuación (2.b.27) depende del potencial nuclear, podemos utilizar un método basado en el teorema de substitución(27) (*)
Las integrales sobre las coordenadas nucleares (v., "puntos fuentes") son real mento valores modios, calculados por los métodos de la mecánica cuántica, de operadores J_{a}/ρ_{a} que operan sobre las funciones de enda nucleares.—
Estos aperadores son, como ya mencionamos, combinaciones de spines y momentos angulares de los nucleones, y puede verse que estos son de "tipo T" (27) con respecto a La y también con respecto a La y también con respecto a La y, esto nos permito escribirs

$$\int_{V_{\alpha}^{i}} \frac{\overline{f(P'\alpha')}}{P\alpha} dv'\alpha = \mu \delta_{\alpha} \langle U_{N\alpha} | \frac{\overline{1_{\alpha} P_{\alpha'}}}{P\alpha} | U_{N} \rangle \eta_{\alpha}(r_{\alpha}, \Lambda_{\alpha}) \quad (2.6.29)$$

Donde η $(r_{\mathbf{u}}, \mathbf{A}_{\mathbf{u}})$ es un factor de proporcionalidad que depende paramétricamente de las coordenadas electrónicas, y cuyo valor debe ser calculado como un elemento de metria. El índice $\Lambda_{\mathbf{u}}$ designa todo el conjunto de números cuánticos nucleares de los cuales depende .-

Las funciones U_{N} son las funciones de onda nucleares.— Si dichas U_{N} son clasificadas como autofunciones de I_{∞}^{2} y I_{∞} podemos dejar indicados los elementos de matriz de I_{∞} .—

(k) Dade un operador vectorial Y de momento angular que cumple

(Y_i,Y_j) = i h Y_k (i j k = x y z en rotac. cíclica); un operador vectorial

tipo T respecto al operador Y es aquel que cumple:

 $\begin{bmatrix} T_1, T_1 \\ 1 \end{bmatrix} = i h T_k y \begin{bmatrix} T_1 Y_1 \\ 1 \end{bmatrix} = 0$ Y el vector T_1 y T_2 son tipo "T" respecto de Y se cumple la siguiente relación entre sus elementos de matriz:

La ecuación (2.5.27) con el uso de (2.5.29) puede escribirse como:

$$\frac{2\mu\mu_{M}}{b} = \frac{2\mu\mu_{M}}{k} = \frac{2\mu\mu_{M}}{k$$

Tomando en cuenta la ecuación (2.b.28) el segundo miembro de (2.b.30) puede ser escrito como

$$\begin{cases} \sum_{x'} C_{x'} \Psi_{x'}(\mathbf{r}_{x'} = /R - R_{x'}) + C_{x'} \Psi_{x'}(\mathbf{r}_{x'} = 0) \begin{cases} (\mathbf{r}_{x'}) R_{x'} R_{x'} \end{pmatrix} \\ = R_{x'} P_{x'} P_{x'}$$

Las funciones (y cerca del núcleo (', ', ', ', ') pueden ser desarrolladas en serie de autofunciones del átomo (20) en forma análoga al caso tratado en la sección 11-a.-

De tai forma aparecerán en esa zona solo funciones $\overset{\bullet}{\sim}$ de tipo $\overset{\circ}{\sim}$, dado que ellas son las únicas autofunciones del átomo $\overset{\bullet}{\sim}$ con valores no nulos en $\overset{\bullet}{\sim}$ =0.-

El operador pap dará un valor medio, el cual puede ser interpretado como la integral sobre todos los puntos fuentes de una cantidad proporcional al momento angular del alectrón relativo a cada uno de los puntos fuentes.

Como este operador (al opera sobre funciones S da una contribución nula, el resultado de evaluar (xp sobre estas mismas funciones dará una contribución nula. - La contribución de (2.b.27) es

$$2 \mu \mu_{N} = 2 \mu \mu_{N} = \frac{c^{2}}{c^{2}} \frac{(r_{A} = 0)}{c^{2}} \frac{$$

donde q es una constante de proporcionalidad.-Para valores de χ \neq 0 (χ designa aqui al autovalor que designa a la parte angular de la función χ .

 $\forall x (r_{x}=0) \mid_{x=0} x_{x} \mid_{x=0} x_{x}$

vi) El término e
$$\frac{h}{2 \text{ m c}} \nabla \text{ rot } A = 2 \mu \mu \sqrt{2} \left[-S I_{\infty} \nabla^{2}_{\infty}(1/r_{\infty}) + (S \nabla_{\omega})(1/r_{\omega}) + 2 \mu S H_{0} \right]$$
 (2.b.33)

dondes, como entes, S designa al operador de spin electrónico y hemos utilizado la identidad rot $\overline{A} = \mu_N \overline{V} \times \left[\text{rot} \ge V - \frac{\overline{I}}{r} \right]$

la cual es válida debido a que el operador rot es un operador diferencial invariante ante traslaciones.

Esta expresión es válida para zonas lejanas de todas las fuentes.— Como hemos excluído los puntos r=0 y sus alrededores para todo \propto , $\sqrt{2}$ (1/r)=0 y el miembro de la derecha de la ecuación (2.b.33) se reduce a

$$2 \mu \mu \lesssim \chi \left[-\frac{s \, I_{\alpha}}{r_{\alpha}^{3}} + 3 \frac{(I_{\alpha} \cdot r_{\alpha})(s \cdot r_{\alpha})}{r_{\alpha}^{5}} \right] \qquad (2.b.34)$$

que es la interacción dipole-magnético- dipolo magnético.

Debe notarse que este operador puede ser evaluado integrando sobre todo el espacio, año cuando en su deducción las fuentes han sido excluídas explicitamente. En todos los múcleos, r=0 y sus inmediatas cercanías, podemos utilizar un desarrollo similar al de la ecuación (2.b.3) y como la ecuación (2.b.34) representa a un operador tensorial de segundo rango, y como en el desarrollo de ϕ_{mo} solo aparecen, en esta zona (r=0), funciones de tipo S, ellas no darán contribución en los puntos fuentes, si f(r) diverge más lentamente que r^{-2} .—
Las únicas funciones que podrían der a (2.b.34) una contribución no nula serían funciones de tipo d (u otras con f(r)), las cuales se anulan en f(r)0 al menos tan rápidamente como f(r)0.

La contribución del operador dado por la ecuación (2.b.33) se discute en el apartado que sigue a continuación.-

II-b. e) El término de contacto y otras contribuciones.-

En esta sección evaluaremos la contribución proveniente de $\frac{e h}{2 m c} \nabla$.rot.A

cerca de los múcleos, y la contribución del término $-\frac{e^{\frac{t}{h}}}{4m^2c^3}\sqrt{(\sqrt{v}\sqrt{x}A)}$

i)
$$\frac{e h}{2 m c}$$
 (2.b.35)

y cuanticamente, utilizando el teorema de reemplazo dado en la sección anterior

$$\langle v_{N_N} | \frac{J_{\alpha} \times \ell_{\alpha}}{\ell_{\alpha}} / v_{N_{\alpha}} \rangle - \mu_{N_{\alpha}} \times (z_{\alpha} \times \chi v_{N_{\alpha}} / I_{\alpha} / v_{N_{\alpha}})$$
 (2.b.36)

I utilizando nuevamente el hecho de que cerca del núcleo d las funciones varían lentamente, podemos escribir en estas regiones:

$$\frac{3}{2 \text{ To t A}} = 2 \text{ prot A} = 2 \text{ prot A}$$

La acuación (2.b.36) debe ser comparada con la expresión de la interactión hipe fina de contacto obtenida con el formalismo común de la función o y orbitales molsorlames (Ej. sección II.a).—

Ellos difieren solamente en el término de la función o y orbitales molsorlames (Ej. sección II.a).—

Ellos difieren solamente en el término de la función o y orbitales molsorlames (Ej. sección II.a).—

Ellos difieren solamente en el término de la función o y orbitales molsorlames (Ej. sección II.a).—

Ellos difieren solamente en el término de la función o y orbitales molsorlames (Ej. sección II.a).—

$$= \frac{\mu \mu_{N}}{m c^{2}} \overrightarrow{S} \underbrace{\langle \nabla \nabla \times \Lambda \rangle}_{\text{Mol}} \underbrace$$

Para la ecuación de las contribuciones de este operador utilizados los potenciales (2.b.19) y (2.b.20), recordando que esto nos permite efectuar una especie de "separación espacial" de los elementos de matriz, similar a aquella discutida anteriormente (ecuación 2.b.25).-

En la ecuación (2.b.37) podemos simplificar la doble suma de la siguiente mane

1) para
$$x = x'$$
 tendremes;

$$\begin{cases}
\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Para la primera integral de (2.b.38) podemos utilizar el método de operadores equivalentes introducido en la ecuación (2.b.29) y escribimos:

$$\langle \vec{s} \rangle \frac{\delta (\vec{c}' \cdot \vec{c})}{\vec{c}_{\alpha}^{3}} \vec{r}_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}^{i} \times \frac{1}{\mu_{N}} \left(\frac{\vec{J} (\vec{c}_{\alpha})}{\vec{c}_{\alpha}} d\vec{v}_{\alpha}^{i} \rangle = \langle \vec{s} \cdot \vec{v} \ \vec{v}_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \rangle =$$

$$= \langle (\vec{L}_{\alpha} \ \vec{s}) (\vec{R}_{\alpha} \vec{v} \ \vec{v}_{\alpha}) - (\vec{L}_{\alpha} \ \vec{R}_{\alpha}) (\vec{s} \cdot \vec{v}_{\alpha}) \rangle \sim$$

$$(2.b.39)$$

En la inmediata cercanía del núcleo γ , las funciones de Schroedinger φ_{γ} son ler temente variables y como $\varphi_{Mo} = \sum_{i} c_{\gamma}, \varphi_{i}$,

podemos escribir la (2.b.39) como

$$= \frac{8\pi}{3} \sum_{\mathbf{x}' \in \mathbf{x}'} c_{\mathbf{x}'} c_{\mathbf{x}'} (\mathbf{r} = 0) (\mathbf{r} = 0) \mathbf{I}_{\mathbf{x}'} \mathbf{x}' \mathbf{s}' (2.6.40)$$

bonde $\sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}}$ una diádica definida por

$$\frac{\overline{\overline{X}}^{\alpha}}{\overline{X}^{\alpha}} = \frac{1}{2 \text{ m c}^2} \frac{3}{8\pi} \left\{ \underbrace{\overline{\overline{V}}^{\alpha} \overline{V}^{\alpha} \cdot \overline{\overline{V}}^{\alpha}}_{\text{2 m c}^{\alpha}} \right\} \left\{ \underbrace{\overline{\overline{V}}^{\alpha} \overline{V}^{\alpha}}_{\text{2 m c}^{\alpha}} \right\} \left\{ \underbrace{\overline{\overline{V}}^{\alpha} \overline{V}^{\alpha} \cdot \overline{\overline{V}}^{\alpha}}_{\text{2 m c}^{\alpha}} \right\} \left\{ \underbrace{\overline{\overline{V}}^{\alpha} \cdot \overline{\overline{V}}^{\alpha}}_{\text{2 m c}^{\alpha}} \right\} \left\{ \underbrace{\overline{$$

Aqui j representa la diádiva unidad ,y (VV; R) es el producto tensorial diàdico de los vectores VV y la integración se realiza sobre las coordenadas electrônicas en la inmediata vecidad del núcleo.-

La segunda integral de la ecuación (2.b.38) puede transformarse para llegar a a

$$z \propto e^{2} \left\langle \frac{1}{r} \left(\overrightarrow{\mathbf{I}}_{\alpha} \overrightarrow{\mathbf{S}} \right) - \frac{1}{r} \left(\overrightarrow{\mathbf{I}}_{\alpha} \overrightarrow{\mathbf{r}} \right) (\overrightarrow{\mathbf{S}} \overrightarrow{\mathbf{r}}) \right\rangle$$
 (2.b.42)

Desarrollando en orbitales atómicos lejos del núcleo, esta expresión lleva a integrales de tres tipos:

Debido a la fuerte dependencia (r d) del operador de (2.b.42) debe tenerse en cuenta solo la primera de las tres integrales, despreciando la contribución de las restantes (ver sección II a).-

Su valor depende de la elección que hagamos de la distanciq límite inferior do dichas integrales, dado que se excluyen los núcleos y sus vecindades inmediatas. Esta dependencia desaparece, como es obvio, cuando se toman en cuenta conjuntame te la ecuación (2.b.19) y (2.b.20), tal como deba ser.-

Si arbitrariamente tomamos $\lambda_{c_i} = h/mc$, la longitud de onda Compton del electrón ($\frac{N}{2} \cdot 10^{-11} \cdot cm$) como este límite inferior de integración, la relación entre la contribución de la ecuación (2.b.42) y la contribución usual al término háperfino de contacto calculado para funciones de Schroedinger tipo "S" con el formalismo

$$\frac{\int W(\text{ ec. }2\text{b.42})}{2} = \frac{z}{8\pi} = \frac{1}{137} \frac{/Q_{e}/^{2} \text{ max.}}{\sqrt{Q_{e}(\varphi)/^{2}}}$$
(2.b.43)

y como para funciones tipo S $/\sqrt[4]{2}$ = $/\sqrt[4]{(0)}/^2$, para elementos livianos con z <<137 esta relación es pequeña y la contribución de la ecuación (2.5.42) pue de ser desprechada.—

Un resultado cimilar puede encontrarse para funciones Q que no sean de tipo S(4)

2) Para 🗸 🖈 al acuación (2.b.37) se obtienen términos cruzados.
Para ellos, recordemos que las "inmediaciones" de un núcleo quedan fuera de la región en la cual deban tenerse en cuenta los efectos del tamaño finito de los otro núcleos.-

$$\frac{1}{S} \left\{ \sum_{\substack{z \propto e^2 \\ 3}} \frac{1}{r_{\alpha}} \times \frac{1}{\mu_{N}} \right\} \left\{ \frac{\vec{y}(\vec{Y}_{\alpha})}{\vec{Y}_{\alpha}} dv'_{\alpha} + \left\{ \frac{\lambda}{r_{\alpha}} \right\} \left\{ \frac{1}{r_{\alpha}} \times \frac{1}{r_{\alpha}} \right\} \right\} \left\{ \frac{\lambda}{r_{\alpha}} \cdot \frac{\vec{y}(\vec{Y}_{\alpha})}{\vec{Y}_{\alpha}} \right\} \right\} (2.b.44)$$

El primer término de la (2.b.44) describe el efecto del campo eléctrico del núcleo con sobre el electrón cuando se encuentra cerca del núcleo con y la segunda da cuenta del efecto del campo magnético producido por el núcleo con bajo las mismas circumstancias.

Estos términos pueden ser despreciados debido a la dependencia cúbica inversa en $/\overline{R}_{\infty} - \overline{R}_{\infty}$), la distancia internuclear.-

Fodemos también despreciar la contribución de los términos cruzados en regiones del núcleo d, las cuales podrían ser obtenidas reemplazando las integrales sobulas fuentes puntuales por las correspondientes expresiones en los puntos fuentes Reuniendo ahora todas las contribuciones obtenidas en esta sección para el operador aquivalente de la interacción hiperfina de contacto, obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{8\pi}{\text{hfs contacto}} = 2 \frac{8\pi}{N} = \frac{8\pi}{3} = \frac{8$$

Este resultado es sorprendente, debido a que introduce una anisotropía en el término hiperfino de contacto.-

(*) Una contribución similar de la ecuación (2.b.42) se origina debide a la presencia del campo magnético externo, que no hemos tenido en cuenta, pero que resol ta ser también despreciable.-(30).-

Esta anisotropía no es real. Esto puede recordarse si desarrollamos Mondo de mun conjunto completo de autofunciones del átomo (ec. 2.3.12 secc.IIa), en la

vecindad irmediata del núcleo d solo deberán considerarse funciones del tipo 'S' a condición de que las integrales sobre las funciones gono diverjan más rapidamente que lo especificado; y de aquí que a través de estas funciones 'S' esféricamente simétricas, podemos promediar za sobre los ángulos, de tal forma que la diádica za será un múltiplo de la diádica unitaria lo que nos permite escribir finalmente.

$$\frac{\omega}{\text{hfs contacto}} = 2 \frac{\mu_{1}}{N} \frac{817}{3} \sum_{\alpha = 0}^{\infty} \sum_{\alpha = 0}^{\infty} (\mathbf{r}_{\alpha} = 0) \mathcal{Q}_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha} = 0$$

Debe notarse aquí que la forma de (2.b.46) es análoga al término usual de contac to, difiriendo de éste en el hecho de qua granda pueden ser diferentes de la unidad y entre si.-

$$\frac{1}{10}$$
 contacto = $2/4\mu_N = \frac{811}{3} \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty}$

el cual cuando se evalúa con un ho = Ecul origina:

II--b. f) Discusión de los resultados obtenidos en la sección II b.-

A lo largo de la sección II b(a-c) hemos tratado el problema del hamiltoniano de interacción hiperfina con completa generalidad, sin ninguna discusión respecto de la convergencia de las integrales consideradas.-

En esta sección examinaremos más detenidamente este problema y además compararemos los resultados de nuestra teoría con los resultados experimentales y cen la ecuación (2.b.47), la cual se ha utilizado hasta el presente para interpretar datos experimentales.—

Como hemos repetido numerosas veces a lo largo de los párrafos anteriores, la convergencia de las integrales depende de la forma específica de los potenciales nu cleares.— Es importante aquí tener una idea de cuán fuerte es esta dependencia y particularmente ver si existen distribuciones fisicamente razonables de cargas y corrientes que aseguran la convergencia.—

Beths y Salpeter (9) proponen un potencial muy simple en su discusión del efecto de la estructura nuclear sobre el espectro electrónico.— Ellos suponen un potencial coulombiano fuera del núcleo de radio Λ y un potencial constante de la forma z e / Λ , dentro del mismo.—

Esta aproximación es bastante drástica dado que implica suponer que dentre del núcleo el electrón po está sujeto a ninguna fuerza eléctrica.--

Sin embargo, si uno calcula el cambió en la energía producida por la diferencia entre el potencial constante \sharp una fuente puntual con potencial oculombiano entre funciones de Dirac tipo ($\{S\}$), para $z/137 \angle < 1$ se obtiene una corrección que es totalmente despreciable: $A = 3z \times 10^{-5}$ cm⁻¹

Este potencial constante en el interior del núcleo, cuyo efecto sobre la energía total es despreciable, asegura sin embargo la convergencia de integrales que de otra forma serían aivergentes.-

Si adoptamos este potencial para utilizar nuestra teoría, vemos que todos los términos de (2.b.37) en que aparece el campo eléctrico son nulos dentro del núcleo en particular los parámetros Kason todos nulos y el término de contacto se origina en la ecuación (2.b.36) (ver párrafos siguientes).—

Otro modelo simple de distribución de cargae nucleares es el de una distribución esférica uniforme de carga dentro del núcleo.-

Isto nos da el potencial:

$$V_{eq} \rangle_{r_{eq}} = \frac{\frac{2}{4} e}{\Lambda_{eq}} \left[-\frac{B}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\Lambda_{eq}} \right)^{2} \right] \qquad (2.b.48)$$

La corrección a la energía electrónica introducida por esta forma del potencial es del mismo orden de magnitud que el valor calculado anteriormente.— Este potencial también asegura la convergencia de las integrales en las cuales aparece el potencial o sus derivadas.—

Asi aparece que la energía electrónica es bastante insensible a la foema detallada del potencial nuclear en el interior del núcleo, por lo menos se concluye ese resultado para potenciales que sean regulares en r_e=0

Nóbese aquí que la evaluación de la perturbación ha sido hecha con funciones de Lirac obtenidas para un potencial coulombiano y no se ha evaluado el potencial convergente con las funciones de Dirac que serían la solución de la ecuación (2.b.8) con esos potenciales; es posible argumentar aquí que las funciones para un potencial nuclear no singular en r =0, serán aún menos divergentes que las funciones (las cuales tienen una singularidad); y en particular puede verse que ellas serán regulares para potenciales que cumplan lim r V(r) =0 (19)

Asi un potencial coulombiano levemente modificado $v = r^{-(1-\delta)}$, $\delta < c$ l es suficiente para que δ sea regular.-

Si consideramos entonces al núcleo como una esfera car ada uniform mente y magnetizada uniformemente, yendremos los siguientes potenciales:

$$V_{\alpha} = \frac{2\pi e}{\Lambda_{\alpha}} \left[-\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa a}{\Lambda_{\alpha}} \right)^{2} \right] \qquad r_{\alpha} < \Lambda_{\alpha}$$

$$V_{\alpha} = \frac{2\pi e}{\Upsilon_{\alpha}} \qquad r_{\alpha} > \Lambda_{\alpha}$$

$$\frac{1}{\Lambda_{\alpha}} = \frac{1}{\Lambda_{\alpha}} \sqrt{\frac{1}{\Lambda_{\alpha}^{3}}} \qquad r_{\alpha} < \Lambda_{\alpha} \qquad (2.b.49)$$

$$\frac{1}{\Lambda_{\alpha}} = \frac{1}{\Lambda_{\alpha}^{3}} \sqrt{\frac{1}{\Lambda_{\alpha}^{3}}} \qquad r_{\alpha} < \Lambda_{\alpha} \qquad (2.b.49)$$

Tara investigar la forma de nuestras integrales nos limitaremos a considerar un solo múcleo, sin que esto implique una pérdida de generalidad, dado que como hamos visto antes, para varios núcleos solo tendremos una suma de los términos de un núcleo, siendo despreciables los términos cruzados.—

far: un electrón is se encuentra que la relación entre el desdeblamiento hiperfino de los estados de spin $\pm \frac{1}{2}$ debidos al término S (\overline{V} \overline{V} \overline{A}), ec. (2.b.40) y el objectivo con el formalismo usual de la función " δ " es

$$\frac{3 \, \text{W}(\text{ec. 2.t.40})}{3 \, \text{W}(\text{hfs.ec.2b.47})} \, \frac{\text{z}^{2/3}}{250}$$
 (2.b.50)

Computados utilizando la ecuación (2.b.49) con $\Lambda = 1,2 \text{ h}^{1/3} \times 10^{-13} \text{ cm}$ (31) y la ≤ 2 z el número másico.

ésí la contribución de la ecuación (2.b.40) puede en general dospreciarse. El vármino hiperfino de contacto puede obtenerse en este caso columento a partir de la ecuación (2.b.36) de la forma:

que es exectemente el resultado "clásico de la ecuación (2.5.47).Se ve est que estas aproximaciones drásticas de potenciales nucleares no afectam en forma notable a la energía pero aseguran la convergencia de nuestras expresiones, y estos resultados muestran también que dada la convergencia la estructura hiperfina es bastante insensible a los potenciales elegidos.Esto sección nos permite entonos concluir que los operadores de interacción hiperfina en un sistema poliatómico es en realidad una simple suma de las interacciones separadas que cada uno de los núcleos; y el término no hermitiano que aparace en (2.a) se señala entonces como consecuencia matemática de un pasaje no rigureso al limite NR.-

II-c.- LA ATROXIMICION DE FROSCH Y FOLEY.-

Fresch y Feley (32) presentan un método para la deducción de los operadores hiperfiles, que puede considerarse como una mezola de los des métodos considerados anteriormente.

En efecto, este método es una modificación del método $F.-\psi$, en la qual la fun sión de transformación S_n es elegida de modo diferente al método original.— Estos autores toman, para un electrón, el hamiltoniano.

$$\ddot{h}_0 = \int m c^2 - e V + c \propto . \quad \overrightarrow{W}$$
 (2.0.1)

y utilizan la transformación

$$\mathbf{H}_{\mathbf{n}} = \mathbf{e}^{\mathrm{i} \mathbf{S}_{\mathbf{n}}} \mathbf{H}_{\mathbf{n}-1} \mathbf{e}^{-\mathrm{i} \mathbf{S}_{\mathbf{n}}} \tag{2.c.2}$$

tomando

$$S_{n} = \frac{-1 \beta c}{2 m c^{2} + 3 V} Y_{n-1}$$
 (2.2.3)

Utilizando el formelismo de la sección ${
m II}$ ${
m a}$, definiendo la función ${
m k}_2$

$$k = k_{NR} = \left(1 + \frac{e V}{2 m c^2}\right)^{-1}$$

esto puede escribirse como:

$$S_{n} = -\frac{i \beta k}{2 m c} Y_{n-1} \qquad (2 c.4)$$

Esta forma de escribir el operador de Frosch y Foley nos permitirá en lo que apor companación más estrecha con los resultados de nuestro mátodo...

Su se aplica las transformaciones (2.c.2) tres veces a H usando (2.c.4) y recordendo algunos resultados de la sección II b, resulta:

$$S_{1} = -\frac{i \hbar k}{2 m c} \propto . \Pi$$

$$S_{2} = -\frac{i \hbar k}{2 m c^{2}} \left[(1 - k) C \propto \Pi - \frac{i \hbar e}{2 m c} k \beta \prec \mathcal{E} \right]$$

$$S_{3} = -\frac{i \hbar k}{2 m c^{2}} \left[(1 - k)^{2} C \propto \Pi - \frac{2i \hbar e}{2 m c} k (1 - k) \beta \propto \mathcal{E} - \frac{k^{3} (2 - k) (1 - k)}{4 m^{2} c^{3}} \beta (\propto \Pi)^{2} (\propto \Pi) \right] \qquad (2.c.5)$$

y so obtione:

$$H_{3} = \lim_{n \to \infty} c^{2} - e^{2} + \frac{\beta}{2m} k(8k^{3} - 2k^{4} - 10 k^{2} + 3 k + 2)(\alpha || 1) + \frac{i}{4mc} k^{2} ||_{3} - 2k - 4(1 - k)^{3} ||_{(\alpha || 1), (\alpha || E)} ||_{+} + \frac{i}{4mc} k^{2} ||_{3} - 2k - 4(1 - k)^{3} ||_{(\alpha || 1), (\alpha || E)} ||_{+} + \frac{i}{4mc} k^{2} ||_{1/m} |$$

 $P_{mj}(k)$ es un polinemic en k, de orden m_j con $P_{mj}(1) = 1$ $P\left[(1/\pi)^{p_j}\right]$ es un operador par de orden $(1/m)^{p_j}$ y $Y\left[(1/\pi)^{p_j}\right]$ es un operador impar de orden Pi en 1/m

Chsérvese que el hamiltoniano (2.c.6) no es, necesariamente, un operador par en el orden deseado. Las primeras dos líneas representan los operadores paves hasta el orden $(1/m)^2$, la tercera aquillos de orden superior. Los dos últimos rengla nes contienen los operadores impares, y vemos que los de orden menor que $(1/m)^2$ se eliminan cel hamiltoniano únicamente si k=1. Pero veramos a continuación que no es posible tomar esa aproximación en forma consistente para todos los operadores.—

Recordando las propiedades de la función k (ver ecuaciones (1.6) y (2.a.6), venos que k=1 en los puntos $r_{\infty}=0$ solo para operadores que sean regulares en estos puntos. Esta aproximación no es válida para operadores singulares en r=0.00 Tomando $F_{mi}(k)$ =1 para los operadores regulares, tenemos:

$$H_{3} \stackrel{\sim}{=} p \text{ m } c^{2} - e \text{ V} + \frac{\beta}{2m} \text{ k } (\overrightarrow{\alpha} \overrightarrow{\nabla})^{2} + \frac{1}{4} \frac{\mu_{o}}{m c} \text{ k}^{2} (\overrightarrow{\alpha} \overrightarrow{\nabla}), (\overrightarrow{\alpha}, \overrightarrow{\xi}.) + t \text{ ferminos de orden } (1/m)^{3}$$
(2.5.7)

y teriendo en cuenta las relaciones

$$(\vec{a}, \vec{\pi})^2 = (\vec{a}, \vec{\pi})(\vec{a}, \vec{\pi}) = \vec{\pi}^2 - i\vec{a}(\vec{\pi}, \vec{\pi})$$

$$[(x, \pi), (\alpha \vec{\epsilon})] = [\pi, \vec{\epsilon}] - 2 i \vec{\nabla} (\vec{\epsilon}, \pi)$$

$$(\vec{\pi}, \pi) = -i \hbar \frac{o}{c} \text{ rot } \vec{\Lambda}$$

$$[\pi, \vec{\epsilon}] = -i \hbar \frac{o}{c} \text{ rot } \vec{\Lambda}$$

$$[\pi, \vec{\epsilon}] = -i \hbar \text{ div } \vec{\epsilon}, \vec{\epsilon} = -v \vec{v}, \vec{s} = \frac{\vec{v}}{c}$$

con h = 1 para electrones en estados de energía positiva, $y = E - m c^2$, se llega a

$$+2\mu k S rot A + \frac{2 h_c}{2 m c} k^2 S (E k A) - \frac{k \theta}{m c} p A g_3 = 0$$
 (2.c.8)

Los últimos tres términos son los operadores que nos llevarán a representar la interacción hiperfina. La ecuación (2.c.8) lleva al mismo tipo de interacción que encontramos en la sección II a.-

En cuanto a los operadores impares, su eliminación se logra, en el método de Ercsch y Foley, solamente a costa de aproximaciones hochas en forma inconsistente por ejemplo se pone para los operadores pares:

$$k^{n_{\underline{i}}} P_{\underline{m}\underline{i}} (k)$$
 $k=1$ $k^{n_{\underline{i}}}$

es decir, tomando, en el polinomio, k = 1, y dejando la verdadera forma de k et otra parte del mismo término. Pero si $k \neq 1$, los operadores impares no se eliminome. También aparece esta contradicción en el ejemplo del tórmino

$$-\frac{e^{\frac{h^2}{8m^2c^2}}}{8m^2c^2} k^2 \text{ aty } \overline{\xi} = \frac{e^{\frac{h^2}{2m^2c^2}}}{8m^2c^2} k^2 \sqrt{2} \sqrt{2}$$

si tomamos $V = \frac{z \theta}{r}$, $\nabla^2 V = -4 \pi z e \delta(r)$

$$y = \frac{e^{\int_{0}^{2} \mathbf{k}^{2}}}{6\pi^{2}c^{2}} \mathbf{k}^{2} \nabla^{2} V = 0.2 \pi_{2} E^{2} \delta(\mathbf{r})$$

Si se foma $k^2=1$, results "Th $r_0 \delta(r)$; en cambio, si se toma $k^2=r^2(r-r_0)^{-2}$

este término se anula en todo el espacio.-

Esta contradicción es característica de la inconsistencia de tomar k = 1 en los polinomios de la ecuación (2.c.6) y en los operadores impares, y al mismo tiemos considerar la verdadera forma de la función k solo para aquellos operadores que son singulares para $r_{ex}=0$, tal como el ejemplo anterior.—

Las inconsistencias anotadas toman, en el trabajo original, la forma de supone algunse veces, a V m c² y en otros sitios de la deducción, aproximar eV m c² m ctras palabras, el resultado de estos autores para le interacción hiperfina y ctros operadores es coincidente con el obtenido en las secciones II a y II b pero está obtenido haciendo suposiciones ad hoc en forma inconsistente y centradictoria.

III .- RESUMBN Y CONCLUSIONES .-

Con el fin de describir la interacción magnética entre un electrón y varios núcleos (interacción háperfina y entrahiperfina) se ha utilizado en la bibliogradia una simple extensión de la expresión de la interacción del caso de simetría esférica alrededor de un solo núcleo.

Un análisis detallado del método utilizado en este último caso muestra que la extensión no es obvia,...

Alemás se observa, que el llamado término de contacto depende del campo eléctrico además del campo magnético nuclear. Is cual sugiere que en presencia de varios núcleos, fuentes de campo eléctrico y magnético, pueden aparecer nuevas contribuciones a la interacción, no consideradas unteriormente.

El propósito de este trahajo ha sido reobtener los operadores hiperfinos que representan a la interacción en el caso poliatómico, y examinar las condiciones bejo las cuales pueden aparecer las nuevas contribuciones mencionadas... Fara ello hemos partido de la ecuación de Dirac, que describe el movimiento del electrón en forma general, en la cual los núcleos atómicos fueron tomados como fuentes de campos magnéticos y eléctricos...

Dado que la resolución directa de la perturbación hiperfina sobre el hamiltoniano de Dirac lleva a divergencias en segundo orden del cálculo de perturbaciones, y tratandose de estudiar núcleos de elementos livianos (z/137<<1) en que los efectos relativistas son pequaños, hemos utilizado las expresiones no relativistas del hamiltoniano que resulta de reducir la ecuación de Dirac a dicho límite no relativista; para ello hemos utilizado tres métodos de reduccións

- a) el método de Blinder
- b) la transformación de Foldy-Wouthuysen
- c) la transformación de Frosch y Foley

El primero (Blimder), está basado esencialmente en la teoría de Pauli de dos componentes, y consiste en separar los componentes fuertes y débiles del spinor de Dirac.-

Dicho método presenta varias dificultades, entre las cuales se encuentra el hecho de generar un hamiltoniano no hermitiano aún en simetría esférica, al cual se agrega otro término no hermitiano cuando el sistema poliatómico no tiene centro de simetría; conteniendo dicho término adicional operadores de tipo hiperfine Si uno elimina arbitrariamente dicho término hiperfino no hermitiano, es posible demostrar (secc. II.a) que la interacción hiperfina puede escribirse como simple suma de las interacciones del electrón con cada uno de los núcleos, y las posibles contribuciones de tipo eléctrico sobre el término de contacto, son de un or den de magnitud tal (10⁻⁶-10⁻⁷ cm⁻¹) que pueden despreciarse frente a la energía típico da la interacción hiperfina (10⁻²- 10⁻³cm⁻¹).

La aparición del término no hermitiano nos lleva a plantear el segundo método (FW), el cual mediante una secuencia de transformaciones unitarias sobre el hamiltoniano, permite desacoplar las componentes débiles y fuertes hasta un orden dado de (1/m); el hamiltoniano resultante es hermitiano.—

Picho métoda presenta la dificultad de originar operadores singulares en los

núcleos cuando éstes son considerados como cargas puntuales y dipolos magnéticos puntuales; esta dificultad se elimina si, con un criterio más acorde con la reali. dad física, suponemos que los núcleos fuentes de potencial son distribuciones fi nitas de cargas y de corrientes.—

De esta forma este método nos permite obtener las siguientes conclusiones.

- a) El término de tipo hiperfino no hermitiano no eparece en el hamiltoniano y tampoco es transformado en otro operador análogo hermitiano.
- b) El térmico de contacto depende del campa eléctrico originado por aquel núcleo con el cual se efectúa la interacción, siendo despreciable la contribución so-cre este térmico de los campos eléctricos originados por los otros múcleos...
- c) Es asi posible escribir la interacción httperfina del electrón con los núcleos como suma de las interacciones con cada núcleo, de acuerdo con lo que ha sido costumbre hasta ahora.
- d) la interacción depende de la forma que tome la distribución de cargan y corementes de los nucleones en cada núcleo, dependencia que aparece bajo la
 forma de un factor multiplicativo del orden de la unidad, el cual afecta a
 los operadores hiperfinos "esuales" y que depende de la estructura detallada
 del núcleo. -
- Lenciales nucleares en las vecindades inmediates de los musmos conduce a recontent los resultados usuales, y aún cuando estos potenciales son bastante di
 lenciales a los potenciales coulombianos puntuales o de dipolos puntuales, la
 ligeración en la energía es despreciable, y en ese sentido los operadores hiperfinos resultan ser entoncas poco sensibles a la forma detallada de los poconciales, a condición de que éstos sean convergentes en el crisen de cada
 núcleo.-Este último resultado es importante pues el factor multiplicativo antes
 mencionado podría tener importancia en la interpretación de los resultados de
 estructure hiperfina y corrimienvo químico de la resonaucia nuclear en substancias paramagneticas.-Sin embango, una evaluación estricta de su valor no
 puede hacerse a menos de conocer perfectamente la estructura nuclear.-
- f) Por último hemos analizado el método de reducción al límite N.R. de Fresch y Poley ,dado que aparentemente conjuga las ventajas de ambos métodos, ya que consiste en efectuar una transformación F-W modificada, siendo hecha la modificación a través de la función K(W V) que relaciona las componentes fuertes y débiles en el método de Alinder(Pauli). Las ventajas de este método son solo aparentes, dado que uno puede obtener resultados coincidentes con el método de Blinder solo si se bacen ciertas suposiciones sobre la función K(W V), suposiciones que pueden no ser mutuamente compatibles y dar origen a contradiccio

nes.-

BIBLIOGRAFIA

- Malthorji. T P DAS, Phys Rev. 111, 1479 (1958)
- Keffer, T. Oguchi, I. O'Sullivan y Yamashita. Phys. Rev. 115, 1553 (1959)

 1.M. Clogston, Y.P. Gordon, V Yaccarino M. Peter y L.R. Jalker, Phys. Rev. 117, 1122 (1960).-
- 4) "Marshall and R. Stuart, Phys. Rev. 123, 2048. (1961) .-
- (1962) ('Cademic Press, New York 1965)
- 5 A.H. Maki y B.R. Mc. Garvey.Y.Chem.Phys. 29, 35 (1958).-
- 7, D. Kirelson y R. Weiman. Y. Ch.m. Phys. 35, 149 (1901)
- 31 R. Gorsman y Y. D. Swalen.Y. Chem. Phys. 36 322 (1962)
- 3. A.A.Bothe y E.E. Salpeter. "Quantum Mechanics of one and two electron atoms' Jicademic Fress, New York, 1957)
- 10) P.O.Löwdin, Y. Mol. Spectroscopy 14, 131 (1964)
- ... J. M. Blinder, Y. Mol. Spectroscopy \$,17,(1960)
- 32) G. Arcit, Phys. Rov 37,51, (1931)
- 15) % Formi, Z. Physik 60, 320 (1930)
- 14) A.A. Abragam "The principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon Fress, Oxford, England 1961)
- 15) S.M. Blinder " Lectures on Hyperfine Structure" (Preprint Hardward University
- 16) A. Massiah, Quantum Mechanics, Vol. II (North Holland Publ. Co. Amsterdam 196:
- 17) L.L. Foldy y S.A. Jouthuysen, Phys. Rev. 78, 29 (1950)
- 18) G.Breit Phys. Rev <u>35</u>, 1447 (1930)
- 19) M.Rose "Relativistic Electron Theory" (Y. /illey Sens , New York, 1959)
- 20) P.O.Lowdin, Phil. Mag. Suppl. 5, No 17 (1956)
- 21) 0.J. Bellhausen "Interdursion to bigand Field Theory" (Mc. Gra. Hill Co., New York, 1962)
- 22) E.U. Condon y G.H. Shortley "The Theory of Atomic Spectre" (Cambridge University Fress, Cambridge, 1963)
- 23) L.I. Schiff "Guantum Bocachies" (Mc Graw Rill Co, New York 1949)
- 24) P.A.M.Dirac "The Eximalphee of Camatam Machanics" (Oxford University Press, Oxford, 1947)
- 25) 4.L. Foldy, Phys. Rev 87 -683 (1952)
- 26: Y.E. Karriman Preprint Nº 127, Quantum Chemistry Group Upsala University, Success.1964)
- 27) W. Pamorski y M Fidilips "Classical Electricity and Magnetism". Addison-Tesl. Fubl. Massachusetts 1955)
- 28) Y.S. Griffith. The Theory of Transition "Metal-Ione" (Gambridge University Proposed Inglaterna)
- 29. A.A. Misetich y T. Buch Y. Chom. Phys. 41, 4524 (1964)
- 30: 5.P. Schichter "Frinciples of Highertic Resonance" (Harper and Row, N. Tork. 19
- [3], P. Hailiday"Introductory Nuclear Physics"(Y. filey Sons New York.1955)
- > P. A. Presch y H.M. Foley Phys. Rev. 88, 1337 (1952)

- 33, El factor 2 que aparece en todas las expresiones de los operadores hiporfia a debe tomares en realidad como 2.0023, teniendo en cuenta correcciones radiativas sobre el factor giromagnético del electrón libre (Ref. 9)





Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

///, nos Aires, 19 de octubre de 1966.-

Presentada en la fecha.

DIVISIÓN ALUMNOS

Buenos Aires, 19 de octubre de 1966.-

Pase al Departamento de Química Inorgánica Analítica y Químic. Maica, para que se sirva considerar la tesis presentada po: el Licenciado D. MARIO CESAR PASSEGGI .-

Buenos Aires, 11 de diciembre de 1968.

En la fecha el Jurado designado procedió a considerar

la presente Tesis, resolviendo aceptaarla.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGANICA ANALITICA Y QUÍMICA FÍSICA -

INTERACCION HIPERFINA EN SISTEMAS POLIATOMICOS

MARIO CESAR PASSEGGI

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

DIRECTOR DE TESIS: Dr. TOMAS BUCH.

1333 :

III - RESUMEN Y CONCLUSIONES .-

Con el fin de describir la interacción magnética entre un electrón y varios néclecs (interacción hiperfina y extrahiperfina) se ha utilizado en la bibliografía una simple extensión de la expresión de la interacción del caso de simetría esférica alrededor de un solo núcleo.

Un análisis detallado del método utilizado en este último caso muestra que la extensión no es obvia,...

Además se observa, que el llamado término de contacto depende del campo eléctrico además del campo magnético nuclear, lo cual sugiere que en presencia de varios núcleos, fuentes de campo eléctrico y magnético, pueden aparecer nuevas contribuciones a la interacción, no consideradas anteriormente.—

El propósito de este trahajo ha sido reobtener los operadores hiperfinos que representan a la interacción en el caso poliatómico, y examinar las condiciones
bajo las cuales pueden aparecer las nuevas contribuciones mencionadas.—
Para ello hemos partido de la ecuación de Dirac, que describe el movimiento del
electrón en forma general, en la cual los núcleos atómicos fueron tomados como
fuentes de campos magnéticos y eléctricos.—

Dado que la resolución directa de la perturbación hiperfina sobre el hamiltoniano de Dirac lleva a divergencias en segundo orden del cálculo de perturbaciones, y travandose de estudiar núclos de elementos livianos (z/137<<1) en que los efectos helativistas son pequeños, hemos utilizado las expresiones no relativistas del hamiltoniano que resulta de reducir la ecuación de Dirac a dicho límite no relativista; para ello hemos utilizado tres métodos de reduccións

- a) el método de Blinder
- b) la transformación de Foldy-wouthuysen
- c) la transformación de Frosch y Foley

El primero (Blimder), está basado esencialmente en la teoría de Pauli de dos componentes, y consiste en separar los componentes fuertes y débiles del spinor de Dirac.-

Dicho método presenta varias dificultades, entre las cuales se encuentra el hecho de generar un hamiltoniano no hermitiano aún en simetría esférica, al cual se agrega otro término no hermitiano cuando el sistema poliatómico no tiene centro de simetría; conteniando dicho término adicional operadores de tipo hiperfino Si uno elimina arbitrariamente dicho término hiperfino no hermitiano, es posible demostrar (secc. II.a) que la interacción hiperfina puede escribirse como simple suma de las interacciones del electrón con cada uno de los núcleos, y las posibles contribuciones de tipo eléctrico sobre el término de contacto, son de un orden de magnitud tal $(10^{-6}-10^{-7} \text{ cm}^{-1})$ que pueden despreciarse frente a la energía típica de la interacción hiperfina $(10^{-2}-10^{-3}\text{cm}^{-1})$.

La aparición del término no hermitiano nos lleva a plantear el segundo método (F-W), el cual mediante una secuencia de transformaciones unitarias sobre el hamiltoniano, permite desacoplar las componentes débiles y fuertes hasta un orden dado de (1/m); el hamiltoniano resultante es hermitiano.—

Dicho métada presenta la dificultad de originar operadores singulares en los

núcleos cuando éstas son considerados como cargas puntuales y dipolos magnéticos puntuales; esta dificultad se elimina si, con un criterio más acorde con la realidad, física, suponemos que los núcleos fuentes de potencial son distribuciones finitas de cargas y de corrientes.—

De esta forma este método nos permite obtener las siguientes conclusiones:

- a) El término de tipo hiperfino no hermitiano no aparece en el hamiltoniano y tampoco en transformado en otro operation análogo hermitiano.
- b) El término de contacto depende del campo eléctrico originado por aquel núcleo con el cual su efectúa la interacción, siendo despreciable la contribución sobre esta término le los campos eléctricos originados por los otros núcleos.
- c) Es asi posible escribir la interacción httperfina del electrón con los núcleos como suma de las interacciones con cada núcleo, de acuerdo con lo que ha sido costumbre hasta abora.-
- d) la interacción depende de la forma que tome la distribución de cargas y coresentes de los nucleones en cada núcleo, dependencia que aparece bajo la forma de un factor multiplicativo del orden de la unidad, el cual afecta a los operadores hiperfinos "usuales" y que depende de la estructura detallada del núcleo.
- e) la suposición de algunas formas simples y convergentes en r =0 para los potenciales nucleares en las vecindades inmediatas de los mesmos conduce a resolutar los resultados usuales, y sún cuando estos potenciales son bastante diferentes a los potenciales coulombianos puntuales o de dipolos puntuales, la alteración en la energía es daspreciable, y en ese sentido los operadores hiperfinos resultan ser entonces poco sensibles a la forma detallada de los potenciales, a condición de que éstos sean convergentes en el origen de cada nucleo. Este último resultado es importante pues el factor multiplicativo autes mencionado podría tener importancia en la interpretación de los resultados de estructura biperfina y corrimiento químico de la resonancia nuclear en substancias paramagnéticas. Sin embargo, una evaluación estricta de su valor no puede hacerse a menos de conocer petfectamente la estructura nuclear.
- f) Por último hemos analizado el método de meducción al lúmits N.R. de Frosch y Foley, dado que aparentemente conjuga las ventajas de ambos métodos, ya que consiste en efectuar una transformación F-V modificada, siendo hecha la modificación a través de la función K(W,V) que relaciona las componentes fuertes y débiles en el método de Blinder (Pauli). Las ventajas de este método son solo aparentes, dado que uno puedo obtenor resultados coincidentes con el método de Blinder solo si se hacen ciertas suposiciones sobre la función K(W V), suposiciones que pueden no ser matuamente compatibles y dar origen a contradicción nes.

John Mus