

# Os núcleos atômicos e a RMN\*

## O modelo de camadas, o spin nuclear e os momentos eletromagnéticos nucleares

Jair C. C. Freitas<sup>†</sup> e Tito J. Bonagamba<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Física - Universidade Federal do Espírito Santo

CEP: 29060-900 Vitória - ES

<sup>‡</sup> Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369, CEP:13.560-970 São Carlos - SP

### I - Introdução:

Atualmente a Física Nuclear encontra-se largamente inserida nos diversos ramos da ciência e da tecnologia. Podemos citar, dentre as aplicações mais comuns que fazem uso das propriedades nucleares: as mais variadas técnicas em Medicina, tais como radioterapia, técnicas de diagnóstico, produção de medicamentos, etc; a geração de energia nas usinas nucleares; o processo de datação de resíduos fósseis através das características radioativas de algumas espécies nucleares neles presentes; a utilização de técnicas nucleares na caracterização de materiais de interesse em Física e Química, como ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer, orientação nuclear, correlação angular perturbada, etc.

De um modo geral, todas essas aplicações envolvem propriedades manifestadas exteriormente pelos núcleos que podem a princípio ser explicadas com base na forma como eles se estruturam internamente. O desafio de entender em detalhes tal estrutura tem atraído ao longo dos anos grande atenção por parte dos físicos nucleares, interessados em compreender melhor as características dos núcleos e prever novas propriedades que possam servir como base para eventuais aplicações tecnológicas futuras. Além disso, o estudo da estrutura interna dos núcleos atômicos tem sido de fundamental importância para o entendimento teórico de diversas questões acerca da natureza das partículas constituintes do núcleo, do tipo de interação entre elas, do mecanismo

---

\* Texto publicado na série *Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear*, nº 1 (ISBN 85-901091-1-9), editado por José D. Figueroa Villar. Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear – AUREMN: Rio de Janeiro, 1999.

envolvido nas reações entre tais partículas, etc. Embora o conhecimento que temos a respeito desses tópicos ainda seja limitado, muito se tem avançado no estudo e na compreensão das principais características responsáveis pelos efeitos envolvidos nas técnicas nucleares. Neste texto dedicaremos especial atenção àquelas propriedades nucleares que estão envolvidas na técnica de *ressonância magnética nuclear* (RMN) e procuraremos compreender a origem de tais propriedades à luz do conhecimento atual a respeito da estrutura nuclear.

A realização de um experimento de RMN pressupõe a existência de uma interação entre o núcleo atômico e os campos eletromagnéticos presentes nas suas vizinhanças, tais como os que existem em uma molécula ou em uma rede cristalina ou ainda os de origem externa. Tal interação pode ser descrita através dos chamados *momentos multipolares eletromagnéticos* do núcleo, sendo os dois mais importantes o momento de dipolo magnético (que governa a interação do núcleo com campos magnéticos) e o momento de quadrupolo elétrico (responsável pela interação com gradientes de campo elétrico). Como veremos mais adiante, todos esses momentos eletromagnéticos se relacionam com o *momento angular total nuclear*. Quanticamente, o momento angular nuclear é representado por um operador vetorial com as propriedades intrínsecas aos operadores de momento angular da Mecânica Quântica, sendo seu módulo especificado por um número quântico  $I$  (inteiro ou semi-inteiro), denominado comumente *spin nuclear*<sup>†</sup>. O spin nuclear constitui uma propriedade específica de cada núcleo e seu valor determina a quantidade de níveis de energia magnética nuclear (igual a  $2I + 1$ ), a possibilidade ou não de ocorrência do fenômeno de RMN (apenas núcleos com  $I$  diferente de zero apresentam essa possibilidade) e a existência ou não de efeitos quadrupolares (apenas para  $I > 1/2$  eles ocorrem).

A existência de um momento angular para o núcleo nos leva, em uma abordagem semi-clássica, a descrevê-lo como um objeto dotado de movimento de rotação. A origem de tal momento angular está relacionada à estrutura interna do núcleo, e só a partir de um conhecimento mínimo desta é que podemos compreender a grande variedade existente de valores para  $I$ , bem como prever para alguns núcleos qual será o seu spin, através de uma análise dos números de prótons e nêutrons que os constituem. É nesse contexto que surge o *modelo de camadas*, o mais bem sucedido da Física Nuclear no que diz respeito às previsões sobre o spin nuclear. O objetivo deste pequeno trabalho de revisão é fornecer a nível introdutório, eventualmente com certo grau de dificuldade,

---

<sup>†</sup> Há aqui uma certa ambigüidade na nomenclatura comumente utilizada: o termo *spin nuclear* é empregado indistintamente para designar tanto o *momento angular total nuclear* quanto o *número quântico* associado a esse momento angular. Embora ambas as denominações sejam, como veremos, impróprias, o contexto deixa sempre claro a quem estamos nos referindo em cada caso.

alguns subsídios para a compreensão deste tema que, acreditamos, constitui um importante fundamento para os usuários de RMN.

O texto está organizado da seguinte maneira: na seção II apresentamos alguns fundamentos sobre a estrutura dos núcleos atômicos, discutindo sua constituição e algumas de suas principais propriedades. Na seção III o modelo de camadas é introduzido, com suas hipóteses básicas, seus resultados e suas previsões para o spin nuclear. Incluímos ainda nessa seção uma pequena revisão sobre a estrutura de camadas na Física Atômica, um tópico largamente conhecido e que apresenta diversas semelhanças com o modelo de camadas dos núcleos. As seções IV e V são, respectivamente, dedicadas ao estudo dos momentos de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico nucleares. Nesses últimos tópicos, utilizamos de maneira um pouco mais aprofundada as ferramentas operacionais da Mecânica Quântica, de modo a conseguirmos uma descrição detalhada do assunto, mas sem perder de vista uma interpretação semi-clássica que nos permita manter um certo entendimento intuitivo. Finalmente, concluímos na seção VI mostrando como esses tópicos se inserem dentro do terreno da RMN, possibilitando assim ao leitor mais familiarizado com esta realizar a conexão entre a descrição da estrutura interna nuclear e os aspectos experimentais envolvidos na técnica. Recomendamos aos leitores interessados em maiores detalhes sobre o assunto os trabalhos de Blatt e Weisskopf (1952) e Krane (1988), para uma discussão mais aprofundada acerca da estrutura nuclear, e os clássicos textos de Abragam (1986) e Slichter (1990) para os aspectos teóricos e experimentais da RMN.

## II - O Núcleo Atômico e o Spin Nuclear:

O núcleo atômico é um complexo sistema formado por dois tipos distintos de partículas denominadas *núcleons*: os prótons e os nêutrons. Os prótons possuem carga elétrica igual, em módulo, à carga elétrica do elétron, mas com sinal positivo, e massa aproximadamente 1840 vezes maior que a do elétron; os nêutrons, como o nome indica, não possuem carga elétrica e apresentam massa ligeiramente maior que a do próton. Um átomo de número atômico  $Z$  e número de massa  $A$  possui em seu núcleo  $Z$  prótons e  $N = (A - Z)$  nêutrons. Uma dada espécie nuclear  $X$  com  $Z$  prótons e  $N$  nêutrons é denominada *nuclídeo* e simbolizada por  ${}^A_ZX_N$  ou simplesmente por  ${}^AX$ . Os núcleons são mantidos unidos no núcleo formando um sistema de altíssima estabilidade graças à chamada *interação forte*, de intensidade cerca de 100 vezes maior que a eletromagnética, mas de alcance extremamente curto, da ordem de  $10^{-15}$  m (Krane 1988). Na Tabela 1 são mostradas as quatro interações fundamentais da natureza, sendo comparadas suas intensidades e seus alcances. No estudo da estrutura nuclear são fundamentais as participações da interação forte (responsável pela

intensa atração entre os núcleons), da interação eletromagnética (originando forte repulsão entre os prótons) e da interação fraca (associada ao processo de decaimento  $\beta$ ). A interação gravitacional entre os núcleons, embora presente, tem efeitos desprezíveis (Krane 1988, Eisberg e Resnick 1979).

Uma conseqüência importante da intensa interação atrativa entre os núcleons, superando a repulsão eletrostática entre os prótons, se reflete nos valores das massas nucleares. A massa de um determinado núcleo deveria, em uma primeira análise, ser igual à soma das massas dos  $Z$  prótons com os  $N$  nêutrons. Entretanto, experimentalmente, encontram-se valores sempre inferiores para as massas nucleares, sendo a diferença entre as duas quantidades denominada *defeito de massa*. Tal diferença deve-se à existência de uma forte energia de ligação entre os núcleons, ocasionada pela forte interação atrativa entre eles. Usando a equivalência relativística entre massa e energia, pode-se assim explicar a origem do defeito de massa como sendo a parcela da massa dos núcleons “sob a forma” de energia de ligação entre eles. Reciprocamente, é possível, a partir das análises das massas de diversos núclídeos, prever as energias envolvidas em vários tipos de reações nucleares (Enge 1972). As energias de ligação dos núcleons são da ordem de MeV ( $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ ), de modo que as energias envolvidas nas reações nucleares são muito superiores àquelas correspondentes para as reações atômicas (as energias de ionização atômicas são da ordem de eV), o que justifica a grande dificuldade de se estudar experimentalmente os núcleos.

O pequeno alcance da interação nuclear leva os núcleos a terem sua distribuição de massa e de carga concentradas espacialmente em uma região com dimensão da ordem de *fermis* (F), sendo  $1F = 10^{-15} \text{ m}$ . Verifica-se experimentalmente que a matéria nuclear distribui-se de maneira aproximadamente uniforme e esfericamente simétrica na região central do núcleo; a partir de uma certa distância, a densidade começa a decrescer suavemente até se anular, definindo assim um *raio* para o núcleo e uma *espessura* para a superfície nuclear. A densidade de núcleons na região central e a espessura da superfície nuclear são aproximadamente constantes para todos os núcleos, tendo os valores típicos de  $1,7 \times 10^{44} \text{ núcleons/m}^3$  e  $2,4 F$ , respectivamente (Enge 1972). Verifica-se ainda experimentalmente que o raio nuclear é aproximadamente proporcional a  $A^{1/3}$ , indicando que o volume nuclear é proporcional ao número de partículas presentes no núcleo, o que é consistente com o fato de que a densidade de núcleons é essencialmente a mesma para todos os núcleos.

O próton e o nêutron, de maneira análoga ao elétron, possuem um momento angular intrínseco (denominado *spin*)  $\vec{s}$ , com número quântico  $s = 1/2$  (chamamos essas partículas com spin semi-inteiro de *férmions*); assim sendo, qualquer medida de seu spin fornecerá sempre um dos valores  $\pm \hbar / 2$  (Cohen-Tannoudji et al 1977). Dentro do núcleo, entretanto, cada um dos núcleons é animado de um movimento orbital que lhe confere um momento angular adicional  $\vec{l}$ , com número

quântico  $l$  igual a um número inteiro; qualquer medida de seu momento angular orbital fornecerá assim um dos valores  $-\hbar, -(l-1)\hbar, \dots, l\hbar$ . Esses dois momentos angulares acoplam-se formando o momento angular total  $\vec{j}$ , individual de cada núcleon, dado por  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ . Dessa forma, o núcleon possui um momento angular total igual à soma das contribuições individuais de cada núcleon, tanto devidas ao seu spin intrínseco como ao seu movimento orbital dentro do núcleon. Tal momento angular total é usualmente referido como o “spin” do núcleon, e representado por  $\vec{I}$ , embora na verdade possua contribuições dos momentos angulares intrínsecos e orbitais dos núcleons.

**Tabela 1:** As interações fundamentais da natureza. Para cada interação são fornecidos a intensidade (em relação à interação forte), o nome do quantum do campo (ou seja, da partícula que intermedia a interação), o alcance da interação e o caráter de seu efeito (atrativo ou repulsivo). Para a interação forte ocorre um efeito total atrativo, mas a pequenas distâncias a interação possui um pronunciado caráter repulsivo (Eisberg e Resnick 1979).

<i>Nome</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Quantum do campo</i>	<i>Alcance</i>	<i>Efeito</i>
Forte (nuclear)	1	Píon	$\sim 10^{-15}$ m (com um caroço repulsivo ainda menor)	Efeito total atrativo (mas com caroço repulsivo)
Eletromagnética	$10^{-2}$	Fóton	Longo ( $\propto 1/r$ )	Atrativo ou repulsivo
Fraca (decaimento $\beta$ )	$10^{-12}$	Bóson intermediário	$< 10^{-17}$ m ?	Não pertinente
Gravitacional	$10^{-40}$	Gráviton	Longo ( $\propto 1/r$ )	Sempre atrativo

Em uma descrição quântica, o vetor  $\vec{I}$  deverá ser substituído por um operador vetorial  $\vec{\mathbf{I}}^\ddagger$ . Seu módulo será então definido pelo operador  $\mathbf{I}^2$  (quadrado do módulo do momento angular total

---

<sup>‡</sup> Ao longo deste texto utilizaremos sempre símbolos em negrito para representar os operadores quânticos. Assim,  $\vec{\mathbf{I}}$  representa o operador vetorial associado ao momento angular total, enquanto que  $\vec{I}$  representa o vetor momento angular total em uma descrição semi-clássica.

nuclear), com autovalores dados por  $I(I+1)\hbar^2$ , e sua componente segundo um eixo  $z$  arbitrário será dada pelo operador  $\mathbf{I}_z$ , cujos autovalores são da forma  $m\hbar$ , com  $m = -I, -I+1, \dots, +I$ . Isso significa que em uma medida de uma componente do momento angular nuclear segundo um eixo definido, digamos, por um campo magnético externo, poderão ser encontrados quaisquer valores inteiros entre  $-I$  e  $+I$ , em unidades de  $\hbar$ . Por isso dizemos que  $I$  é o número quântico  $I$  quem determina o momento angular total nuclear e normalmente identificamos de maneira genérica o próprio número  $I$  como *o spin nuclear*. De acordo com as regras para o acoplamento de momentos angulares da Mecânica Quântica (Eisberg e Resnick 1979),  $I$  será igual a um número inteiro para núcleos com  $A$  par e igual a um número semi-inteiro para núcleos com  $A$  ímpar, já que, como foi dito acima, os núcleons possuem  $s = 1/2$  e  $l$  é inteiro.

O fato de os núcleos possuírem momento angular resultante da composição das contribuições dos diversos núcleons tem forte analogia com a situação da Física Atômica. No átomo os elétrons são dotados de um momento angular intrínseco e também de um momento angular orbital, associado ao seu movimento em redor do núcleo. O que determina o momento angular total atômico é a maneira como os elétrons se acomodam dentro do potencial coulombiano criado pelo núcleo e como adicionam seus momentos angulares individuais. Para chegarmos, portanto, a um entendimento a respeito dos valores medidos para os momentos angulares atômicos (e outras propriedades a eles relacionadas) torna-se necessário resolvermos o problema quântico relativo ao movimento de diversos elétrons influenciados pela interação com o núcleo e também pela repulsão eletrostática entre eles próprios. Esse problema, razoavelmente simples para o átomo de hidrogênio e bastante complexo para os átomos multieletrônicos, deve ser abordado através do formalismo da Mecânica Quântica e sua solução foi, e ainda é nos dias atuais, um dos grandes triunfos desta teoria. De um modo geral, o método consiste em considerar cada elétron se movendo independentemente dentro de órbitas bem definidas criadas por um potencial efetivo médio que consiste no potencial coulombiano nuclear modificado pelo efeito de repulsão entre os elétrons. A esse potencial devem ser acrescidos termos corretivos, relacionados às interações residuais não incluídas no potencial efetivo, à interação entre o spin do elétron e seu momento angular orbital (a chamada *interação spin-órbita*) e também à interação com possíveis campos magnéticos externos. Resolve-se a seguir a equação de Schrödinger para cada elétron e determina-se a configuração eletrônica do átomo no seu estado fundamental e nos seus estados excitados, a partir das quais podem ser calculadas as características atômicas observadas experimentalmente.

No caso dos núcleos a abordagem é similar: se desejamos entender o valor do spin nuclear de um dado núcleo e as propriedades a ele associadas, devemos ser capazes de resolver o problema quântico de  $Z$  prótons e  $N$  nêutrons submetidos à atração nuclear e à repulsão entre os prótons. Este problema é extremamente complexo, mesmo para os núcleos mais simples. O motivo para isso é, em primeiro lugar, o desconhecimento da natureza detalhada da interação nuclear (diferentemente do caso atômico, onde a interação eletromagnética é bem estabelecida), responsável pela coesão dos núcleons em um sistema de alta estabilidade, e, em segundo lugar, a dificuldade de se tratar matematicamente um problema de muitos corpos em interação mútua, mesmo quando se supõe uma forma particularmente simples para o potencial nuclear. O caminho para se resolver tal problema é, portanto, a criação de modelos simplificados para a estrutura nuclear – os chamados *modelos nucleares* –, que sejam tratáveis analiticamente e apresentem uma coerência com o nosso conhecimento prévio a respeito da estrutura nuclear. Um modelo de sucesso deverá ser capaz de explicar resultados experimentais relacionados a determinado aspecto da estrutura nuclear, bem como prever propriedades adicionais a serem confirmadas experimentalmente. Entre os modelos de sucesso da história da Física Nuclear podemos citar o *modelo da gota líquida*, o *modelo do gás de Fermi*, o *modelo de camadas* e o *modelo coletivo* (Krane 1988, Enge 1972). Cada modelo nuclear traz em si uma série de suposições fundamentais e possui portanto aplicação limitada. Nas próximas seções faremos referência a alguns dos modelos acima citados, dedicando especial atenção ao modelo de camadas, que, como veremos, é extremamente bem sucedido no que diz respeito às previsões sobre spins nucleares e estados excitados do núcleo.

### **III - O Modelo de Camadas:**

Desde os primórdios da Física Nuclear a idéia da concepção de um modelo que tratasse os núcleons dentro do núcleo de maneira análoga aos elétrons dentro do átomo tem sido tentadora. A motivação dessa tentativa reside naturalmente na procura de reproduzir um esquema bem sucedido (a estrutura atômica) em um problema até então insolúvel (a estrutura nuclear). Há de fato diversas semelhanças entre o arranjo dos núcleons e os dos elétrons. Em ambos os sistemas temos uma interação atrativa suficientemente intensa para manter as partículas *ligadas*, ou seja, confinadas em uma região bem definida do espaço dentro de um potencial atrativo. Essa interação atrativa sobrepõe-se a uma interação repulsiva de origem eletrostática em ambos os sistemas. Além disso existem diversas evidências experimentais que sugerem uma estrutura nuclear semelhante à estrutura de camadas do átomo, como veremos mais tarde.

Existem, entretanto, vários complicadores do problema nuclear em relação ao análogo atômico. Em primeiro lugar, o potencial responsável pela coesão dos núcleons não é criado por um agente externo, mas sim pelos próprios núcleons. Assim temos que imaginar cada núcleon se movendo em um potencial médio que é o resultado de sua interação com todos os demais núcleons. Em segundo lugar, temos de levar em consideração o fato de estarmos trabalhando com dois conjuntos de partículas diferentes. Para ambos os tipos de partículas existe a interação forte, mas apenas para os prótons deve ser levada em conta a repulsão eletrostática. Finalmente, a suposição de que cada núcleon possa se mover independentemente em órbitas bem definidas, de maneira análoga aos elétrons no átomo, parece fora de propósito, se recordarmos a alta densidade de massa no interior dos núcleos.

Contudo, apesar de todas essas questões, foi possível criar um modelo de camadas para o núcleo que apresenta fortes semelhanças com a estrutura de camadas do átomo. Descreveremos mais adiante em detalhes as suposições fundamentais por trás desse modelo, bem como suas principais evidências experimentais e mostraremos como as dificuldades expostas acima podem ser contornadas. Veremos que o sucesso do modelo na previsão dos spins nucleares e outras propriedades relacionadas é bastante satisfatório, a ponto de hoje ser uma questão importante na Física Nuclear a discussão de por que o modelo de camadas funciona tão bem, a despeito de suas restritivas suposições simplificadoras (Patel 1991). Antes, porém, apresentaremos uma pequena revisão da construção da estrutura de camadas na Física Atômica (Eisberg e Resnick 1979, Kaplan 1978), devido a suas fortes analogias com o problema nuclear discutido na seqüência.

### **III.1) A estrutura de camadas atômica:**

A principal evidência de uma estrutura de camadas no átomo sempre esteve relacionada à periodicidade observada em diversas propriedades atômicas, tais como o raio atômico, a energia de ionização e a eletronegatividade. Se fazemos gráficos de algumas dessas propriedades em função do número atômico  $Z$ , percebemos uma mudança suave dentro de certas faixas e modificações abruptas para valores de  $Z$  iguais a 2, 10, 18, 36, 54 e 86. Esses números são denominados *números mágicos* e coincidem com os números atômicos dos átomos dos gases nobres, conhecidos por sua altíssima estabilidade e baixa reatividade com outros átomos. Um gráfico desse tipo é exibido na Figura 1, onde mostramos a variação da energia de ionização atômica (energia necessária para arrancar o último elétron do átomo, ou seja, o elétron menos ligado) em função de  $Z$ . As mudanças bruscas quando  $Z$  se iguala a um número mágico são evidentes, indicando que os átomos dos gases nobres

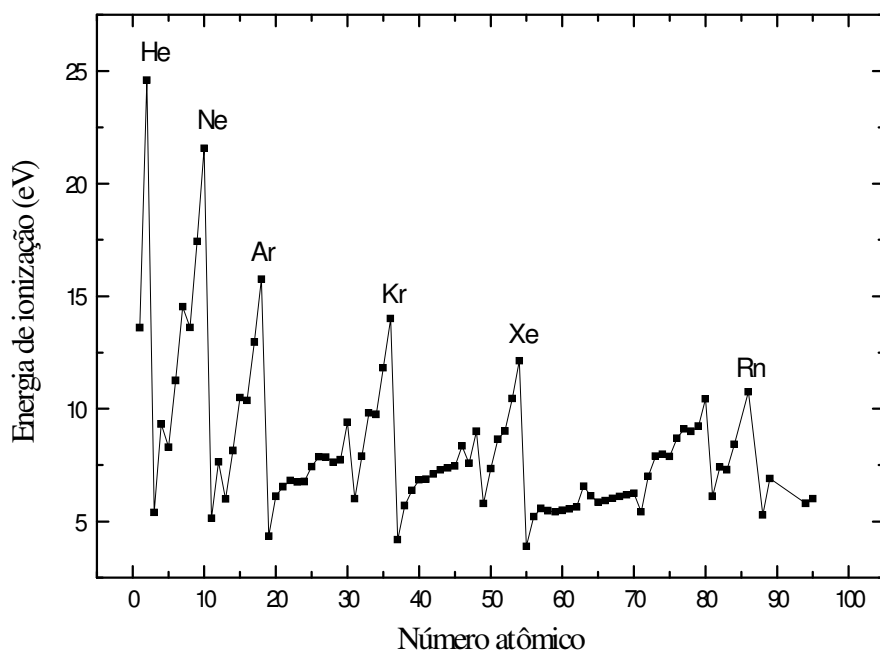


possuem energia de ionização bastante mais alta (ou seja, são mais inertes) que seus vizinhos com um elétron a mais. Comportamentos desse tipo levaram à organização dos elementos químicos em *tabelas periódicas*, ou seja, tabelas constituídas por linhas horizontais no sentido de  $Z$  crescente encerradas sempre por um gás nobre.

A explicação das propriedades periódicas atômicas reside na existência de *níveis de energia* discretos e bem definidos para os elétrons dentro do átomo, cada nível possuindo um valor máximo de ocupação; os níveis com energias próximas formam agrupamentos conhecidos como *camadas eletrônicas*. Assim, na “construção” de um átomo devemos ir acrescentando elétrons aos sucessivos níveis (mais à frente veremos que é mais correto falarmos em *sub-níveis*), em ordem crescente de energia, até completar a máxima ocupação permitida para cada nível. Quando passamos de um átomo que tem uma camada completa para o seguinte na tabela periódica temos que acrescentar um elétron solitário a um nível mais alto de energia, o que levará a uma mudança brusca nas propriedades atômicas relacionadas à distribuição eletrônica, como o raio atômico ou a energia de ionização. Isso explica comportamentos como o exibido na Figura 1, além de fornecer explicações para diversos outros aspectos experimentais da Física Atômica, tais como os espectros atômicos ou os estados excitados dos átomos.

Como dissemos anteriormente, a utilização do formalismo da Mecânica Quântica permite a obtenção completa da configuração eletrônica do átomo, justificando a existência dos níveis de energia eletrônicos. Tais níveis resultam da solução da equação de Schrödinger para um elétron solitário submetido, em primeira aproximação, apenas à ação do potencial coulombiano criado externamente pelo núcleo. As bem conhecidas soluções para esse problema (Cohen-Tannoudji et al 1977, Eisberg e Resnick 1979) levam à conclusão de que o elétron possui uma energia *quantizada*, sendo cada estado quântico especificado por quatro números quânticos: um número quântico denominado principal (simbolizado por  $n$ , com valores  $n = 1, 2, 3$ , etc), que especifica o nível de energia e é o mais importante para o cálculo da energia do elétron; um número quântico secundário (simbolizado por  $l$ , que pode variar desde 0 até o valor máximo igual a  $n - 1$ ), que especifica o módulo do momento angular orbital do elétron, indicando em que sub-nível ele se encontra; um número quântico denominado magnético (simbolizado por  $m$ , com valores inteiros variando de  $-l$  a  $+l$ ), que especifica a orientação do momento angular orbital do elétron com respeito a um dado eixo  $z$  (determinado por exemplo por um campo magnético externo); e um quarto número quântico denominado número quântico de spin (simbolizado por  $m_s$ , igual a  $\pm 1/2$ ) que indica a componente  $z$  do spin do elétron. O processo para determinar então a estrutura eletrônica do átomo é solucionar a

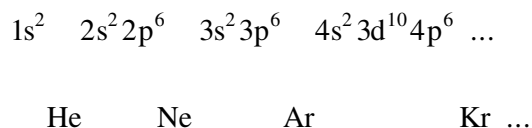
equação de Schrödinger com o potencial coulombiano criado pelo núcleo e obter os níveis de energia que cada elétron pode ocupar. Somam-se a seguir os efeitos da interação spin-órbita e da interação hiperfina (entre o spin do elétron e o do núcleo), o que produz uma ligeira modificação nas energias eletrônicas e leva finalmente ao esquema de níveis de energia permitidos para o elétron.



**Figura 1:** Energias de ionização atômicas. As mudanças bruscas, ocorrendo nos números atômicos dos elementos dos gases nobres indicados, indicam o preenchimento completo das sucessivas camadas eletrônicas. Mudanças similares, porém menos acentuadas, são observadas nos preenchimentos completos dos sub-níveis (Eisberg e Resnick 1979, Mahan 1992).

Tal procedimento é exato somente para o átomo de hidrogênio ou para os íons que possuem apenas um elétron. Nos átomos multieletrônicos a situação é mais complexa devido às interações mútuas entre os diversos elétrons, fazendo-se necessária a aplicação de métodos aproximativos auto-consistentes. Utiliza-se nesse caso um potencial efetivo esfericamente simétrico, ao invés do potencial meramente coulombiano, o qual inclui um efeito médio das interações entre os diversos elétrons levando a uma blindagem parcial do potencial nuclear (Eisberg e Resnick 1979). A solução da equação de Schrödinger fornece os estados quânticos (descritos através das *funções de onda* eletrônicas) que podem ser ocupados pelos elétrons, cada qual com uma energia dependente dos números quânticos  $n$  e  $l$ , na ausência de campos eletromagnéticos externos. Assim cada sub-nível é

*degenerado*, ou seja, possui um total de  $2(2l + 1)$  elétrons com a mesma energia, correspondendo aos  $2l + 1$  possíveis valores de  $m$  e aos 2 possíveis valores de  $m_s$ . A seqüência normalmente obtida para os sub-níveis, em ordem crescente de energia, é:



Nessa notação (denominada *notação espectroscópica*) o primeiro número indica o valor de  $n$ , a letra indica o valor de  $l$  ( $s, p, d$  ou  $f$ , para  $l = 0, 1, 2$  ou  $3$  respectivamente) e o número em sobrescrito indica a ocupação máxima de cada sub-nível. Os agrupamentos indicados esquematicamente acima referem-se aos sub-níveis que apresentam valores de energia próximos, constituindo as *camadas* eletrônicas. Para cada camada completa encontramos um átomo de gás nobre, como indicado (Enge 1972).

Na determinação da configuração eletrônica de um átomo, o que temos a fazer então é preencher os sub-níveis assim obtidos em ordem crescente de energia, respeitando o princípio da exclusão de Pauli (Cohen-Tannoudji et al 1977), o qual afirma que dois elétrons (por serem férmions) jamais podem ocupar o mesmo estado quântico, ou seja, jamais podem ter os quatro números quânticos iguais. Descobrimos dessa forma o último sub-nível ocupado no *estado fundamental* do átomo, o qual, em geral, é o responsável pelas suas principais propriedades (estados excitados, energia de ionização, momento angular atômico, etc). Tal método tem sido aplicado com sucesso aos diversos elementos químicos da tabela periódica e os resultados assim obtidos estão em excelente acordo com os resultados experimentais (Eisberg e Resnick 1979, Mahan 1992).

Para o caso de átomos com sub-níveis totalmente preenchidos, os resultados acima indicam a ocorrência de momento angular total nulo, uma vez que os elétrons ocupam todos os possíveis valores de  $m$  e  $m_s$  dentro de cada sub-nível, levando ao cancelamento dos seus momentos angulares orbital e de spin. (É claro que estamos nos referindo a átomos *livres*, ou seja, na ausência de quaisquer interações com campos eletromagnéticos externos, tais como campos cristalinos.) No caso de termos vários sub-níveis totalmente preenchidos e um sub-nível externo parcialmente preenchido, temos de levar em conta a maneira como os elétrons orientam seus momentos angulares orbital e de spin dentro desse sub-nível. Nesse caso, faz-se necessário considerar aquelas interações que não foram tomadas em conta no potencial efetivo médio referido anteriormente. Tais interações são constituídas basicamente da interação spin-órbita e de uma interação coulombiana *residual* não incluída no potencial esfericamente simétrico efetivo. O resultado dessas interações leva, nos

elementos químicos leves, à existência do *acoplamento LS*: os elétrons se orientam dentro de cada sub-nível de modo a maximizar separadamente os valores de  $L$  e  $S$  (números quânticos que especificam os momentos angulares totais orbital e de spin, respectivamente, para os elétrons dentro do sub-nível considerado). Essas conclusões (conhecidas como *regras de Hund*) são de natureza empírica, mas são perfeitamente compreensíveis do ponto de vista da interação eletrostática residual entre tais elétrons: maximizando  $S$  e  $L$  os elétrons tenderão a ter suas funções de onda com a menor superposição possível, minimizando assim a repulsão eletrostática entre eles e atingindo um estado de menor energia (Eisberg e Resnick 1979, Enge 1972). Os momentos angulares totais orbital e de spin acoplam-se a seguir segundo a bem mais fraca interação spin-órbita, conduzindo ao momento angular total atômico especificado pelo número quântico  $J$ . Mais uma vez empiricamente, encontra-se que  $J = |L - S|$  para os sub-níveis menos que meio cheios e  $J = L + S$  para os sub-níveis mais que meio cheios.

Para alguns elementos químicos pesados, verifica-se um tipo diferente de acoplamento entre os momentos angulares dos elétrons no sub-nível parcialmente ocupado. É que nesse caso a interação spin-órbita entre o momento angular orbital  $\vec{l}$  e o spin  $\vec{s}$  de cada elétron é suficientemente intensa para produzir um acoplamento dessas duas quantidades dando origem a um momento angular total individual  $\vec{j}$ . A partir dos momentos angulares individuais  $\vec{j}$  de cada elétron forma-se a seguir o momento angular total do átomo, caracterizado por  $J$ , em seu estado fundamental. Esse tipo de acoplamento é conhecido como *acoplamento jj* (Enge 1972) e é, como veremos adiante, o mesmo que ocorre entre os núcleons dentro do núcleo.

### III.2) Os números mágicos nucleares:

O principal motivo que levou os físicos nucleares a tentarem um modelo semelhante para o núcleo foi a evidência da ocorrência de *números mágicos* no comportamento de diversas propriedades nucleares, de maneira análoga ao caso atômico. Ao examinar a evolução dessas propriedades em função do número de prótons ou de nêutrons no núcleo, notam-se mudanças pronunciadas no comportamento quando  $Z$  e/ou  $N$  são iguais a determinados números. Este comportamento é idêntico ao das propriedades periódicas atômicas, relativas à configuração eletrônica do átomo, que apresentam tais descontinuidades quando se passa de um período da tabela periódica para o seguinte, exceto que no caso nuclear as evidências são bem menos marcantes.

Grande parte das principais evidências da ocorrência dos números mágicos nucleares diz respeito aos valores das energias de ligação nucleares (simbolizada por  $B$ ). Para os núcleos, como citado na seção II, as energias de ligação estão intimamente relacionadas com os valores das massas nucleares e podem ser obtidas a partir da diferença entre os valores observados para a massa de um determinado nuclídeo e o que seria esperado a partir da soma das massas dos núcleons presentes. A partir da variação da energia de ligação média por núcleon em função do número de massa (curva  $B/A$  versus  $A$ ) obtém-se um valor em torno de 8 MeV para a maior parte dos nuclídeos existentes (Enge 1972, Krane 1988). Essa curva pode ser muito bem reproduzida a partir de um dos mais antigos modelos na Física Nuclear, o *modelo da gota líquida*, onde a energia de ligação nuclear é escrita como uma soma de diversas contribuições provenientes das interações entre os núcleons. O nome de “gota líquida” provém da semelhança entre a expressão assim obtida e a expressão que fornece a energia de uma gota líquida positivamente carregada (Patel 1991, Krane 1988). Essa expressão é denominada semi-empírica, porque traz em si uma série de parâmetros a serem ajustados com base em dados experimentais. Com a expressão para  $B$  em função de  $A$  pode-se então obter uma previsão, também semi-empírica, para a massa de qualquer nuclídeo, já que esta será igual à soma das massas dos núcleons constituindo o núcleo em questão menos a energia de ligação. Tal trabalho foi feito por Weizsacher em 1935 e resultou na famosa *fórmula semi-empírica da massa* (Patel 1991).

Na curva de  $B/A$  versus  $A$  assim obtida são notados significativos desvios em relação à previsão dada pelo modelo da gota líquida para alguns específicos números de massa. Por exemplo, o valor experimental de  $B/A$  para o nuclídeo  $^{140}\text{Ce}_{58}$  é igual a 8,38 MeV, enquanto que seria esperado  $B/A = 8,35$  MeV, a partir do gráfico  $B/A$  versus  $A$ . Daí decorre que tal nuclídeo, que possui 82 nêutrons, possui energia de ligação  $B$  maior por aproximadamente 4 MeV em comparação com seus vizinhos imediatos. Na curva  $B/A$  versus  $A$  esse tipo de comportamento produz descontinuidades facilmente observáveis, ocorrendo sempre que  $Z$  e/ou  $N$  são iguais a 2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126 (esses são os chamados *números mágicos nucleares*) (Patel 1991, Mayer 1948, Kaplan 1978). Os altos valores de energia de ligação aí encontrados indicam que os núcleos com tais quantidades de prótons ou de nêutrons são mais estáveis que os vizinhos, apontando para um possível efeito de preenchimento de camada, como ocorre com os quimicamente estáveis átomos dos gases nobres.

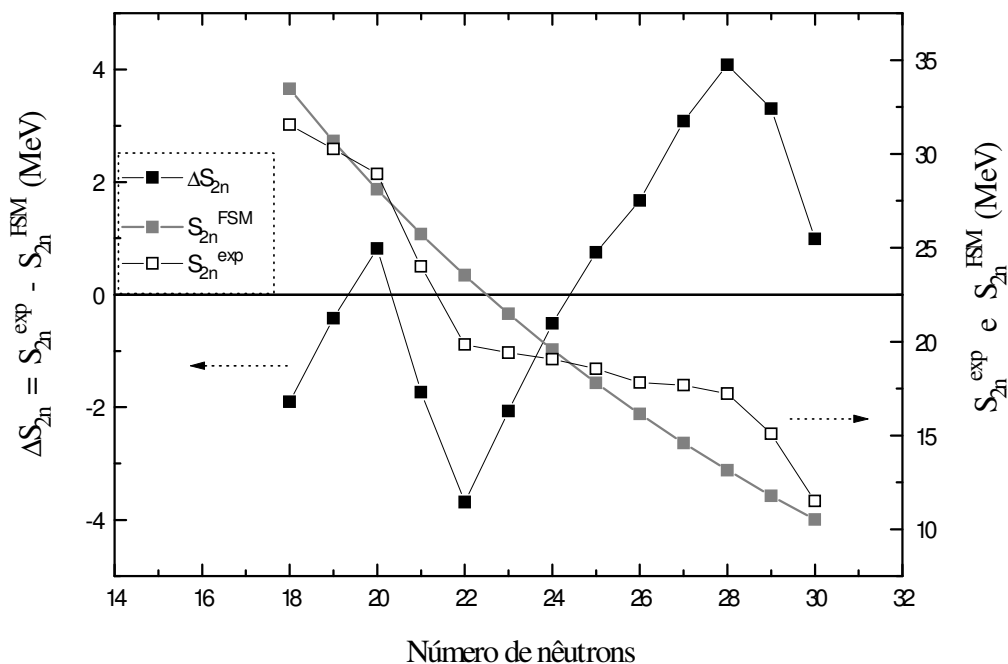
Uma grandeza diretamente ligada à energia de ligação nuclear e que fornece claras evidências da ocorrência dos números mágicos nucleares é a energia de separação dos últimos prótons ou nêutrons do núcleo. Essa grandeza é o análogo nuclear da energia de ionização

eletrônica, cujo comportamento evidencia de maneira dramática a existência dos números mágicos atômicos (veja a Figura 1). É possível determinar a energia de separação de um par de nêutrons através das diferenças entre as massas de dois isótopos (mesmo  $Z$ ) que diferem em dois nêutrons, segundo a expressão:

$$(III.1) \quad S_{2n} = [M(A - 2, Z) - M(A, Z) + 2m_n] \times (931,5 \text{ MeV/u.m.a.})$$

Nessa expressão,  $S_{2n}$  representa a energia de separação de um par de nêutrons para o nuclídeo em questão;  $M(A, Z)$  e  $M(A - 2, Z)$  correspondem às massas atômicas dos isótopos com tais números de massa e atômico e o termo  $2m_n$  provém da massa dos dois nêutrons “separados” do núcleo. O fator numérico de conversão permite a transformação das unidades de massa atômica (u.m.a.) para unidades de energia:  $1 \text{ u.m.a.} \times c^2 = 931,5 \text{ MeV}$ , sendo  $c$  a velocidade da luz no vácuo (Krane 1988). O motivo que nos leva a trabalhar com a energia de separação de *dois* nêutrons ao invés de *um* nêutron apenas é que assim evitamos as sucessivas descontinuidades que ocorrem no comportamento das energias de ligação quando se passa dos núcleos com  $A$  par para aqueles com  $A$  ímpar, devido à interação de emparelhamento que será discutida na próxima seção.

A variação de  $S_{2n}$  com o número de nêutrons  $N$  para os diversos nuclídeos conhecidos fornece uma clara visualização dos números mágicos nucleares. Na Figura 2 mostramos essa variação para os isótopos do elemento Ca ( $Z = 20$ ). São observadas mudanças no comportamento da curva de  $S_{2n}^{\text{exp}}$  (o valor experimental de  $S_{2n}$ ) *versus*  $N$  quando  $N$  assume os valores 20 e 28. Uma maneira de realçar essas mudanças é tomar a diferença entre  $S_{2n}^{\text{exp}}$  e a previsão para  $S_{2n}$  proveniente da fórmula semi-empírica da massa,  $S_{2n}^{\text{FSM}}$ . Essa diferença, denominada  $\Delta S_{2n}$ , também está mostrada na Figura 2 e revela nitidamente os picos acentuados que ocorrem para  $N$  igual a 20 ou 28.



**Figura 2:** Energia de separação de dois nêutrons ( $S_{2n}$ ) de uma seqüência de isótopos do elemento Ca ( $Z = 20$ ). Veja o texto para explicação dos parâmetros mostrados.

Com os dados experimentais de massas atômicas, é possível repetir o procedimento descrito acima para os diversos nuclídeos conhecidos, e assim podemos obter o gráfico de  $\Delta S_{2n}$  em função de  $N$  mostrado na Figura 3 (Wapstra e Bos 1977, Krane 1988). A semelhança entre esse gráfico e aquele mostrado na Figura 1 para as energias de ionização eletrônicas é marcante. Os picos pronunciados no comportamento de  $\Delta S_{2n}$  revelam de maneira clara a ocorrência dos números mágicos indicados e sugerem para o núcleo um efeito similar ao que ocorre nos átomos com o preenchimento sucessivo dos sub-níveis de energia pelos elétrons.

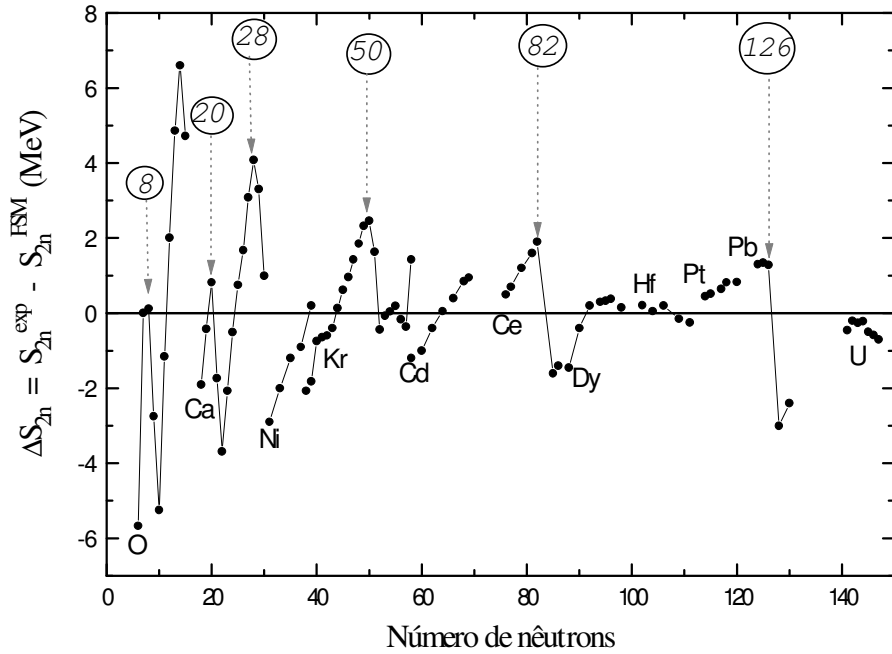
Outras evidências para os números mágicos, relacionadas também à energia de ligação, dizem respeito à abundância nuclear e ao número de isótopos estáveis por elemento. Quanto maior for a energia de ligação de um determinado núcleo, mais estável ele será e portanto maior deverá ser a abundância natural relativa dessa espécie nuclear. A partir de uma compilação realizada com base em dados sobre a composição da terra, sol, estrelas e meteoritos, feita por Brown em 1949 (Brown 1949), verificou-se a existência de picos pronunciados na abundância natural dos seguintes nuclídeos:  $^{16}\text{O}$  ( $N = Z = 8$ ),  $^{40}\text{Ca}$  ( $N = Z = 20$ ),  $^{118}\text{Sn}$  ( $Z = 50$ ),  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Zr}$  ( $N = 50$ ),  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,

$^{140}\text{Ce}$  ( $N = 82$ ) e  $^{208}\text{Pb}$  ( $Z = 82, N = 126$ ) (Kaplan 1978). Como se pode observar, todos esses núclídeos possuem  $N$  e/ou  $Z$  igual a um número mágico.

Similarmente, a quantidade de isótopos ou isótonos estáveis para os diversos elementos químicos constitui uma forte indicação para a ocorrência dos números mágicos nucleares. Existem por exemplo seis isótopos estáveis para o elemento Ca ( $Z = 20$ ), enquanto o número médio de isótopos estáveis para os elementos vizinhos é apenas dois. O Sn ( $Z = 50$ ) possui dez isótopos estáveis, o que representa o maior número de isótopos estáveis dentre todos os elementos químicos (Mayer 1948). Para os núclídeos com  $N$  mágico o mesmo acontece: há seis isótonos estáveis para  $N = 50$  e sete para  $N = 82$ , enquanto que o número médio de isótonos estáveis para núclídeos com  $N$  par é apenas três (Eisberg e Resnick 1979, Patel 1991). Finalmente, o núclídeo  $^{208}\text{Pb}_{82}$ , que é duplamente mágico ( $Z = 82, N = 126$ ), constitui-se no mais pesado núclídeo estável. O elemento Pb é o produto final de três séries de decaimento radioativos, e o seu mais abundante isótopo é exatamente aquele com  $N = 126$ .

Conclui-se assim, examinando simultaneamente várias propriedades nucleares, que ocorrem efeitos de "camada fechada" sempre que  $Z$  e/ou  $N$  assumem os valores 2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126. A ocorrência desses números mágicos nucleares, de maneira análoga aos números mágicos atômicos, aponta para a possibilidade da existência de uma estrutura de camadas para os núcleons dentro do núcleo, de maneira análoga à configuração de camadas eletrônicas do átomo.





**Figura 3:** Diferença entre a energia de separação de dois nêutrons obtida experimentalmente ( $S_{2n}^{exp}$ ) e o valor previsto pela fórmula semi-empírica da massa ( $S_{2n}^{FSM}$ ) para uma seqüência de isótopos (mesmo  $Z$ ). As mudanças bruscas indicam a ocorrência dos números mágicos nas posições assinaladas (Wapstra e Bos 1977, Krane 1988).

### III.3) A estrutura de camadas no núcleo:

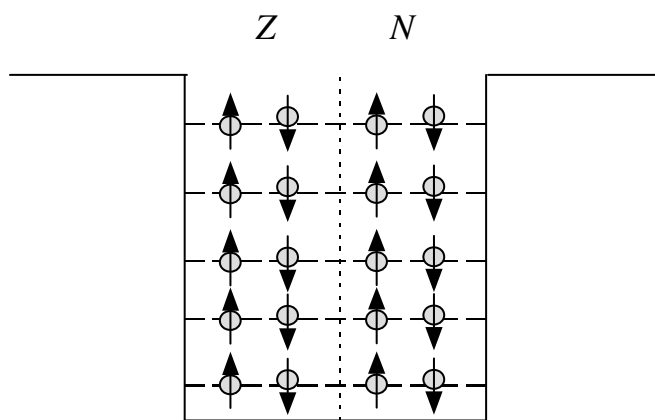
O modelo de camadas nuclear baseia-se fundamentalmente na suposição de que cada núcleon se move independentemente em um potencial esfericamente simétrico, o qual representa o efeito médio de suas interações com os outros núcleons existentes. Lembremos que essa é uma hipótese análoga à feita na determinação da estrutura dos átomos com vários elétrons, a qual conduz ao esquema de níveis de energia bem conhecido da Física Atômica.

Entretanto, como dissemos anteriormente, a transposição do modelo de camadas atômico para o caso nuclear enfrenta algumas dificuldades sérias. A primeira delas diz respeito à suposição de que cada núcleon possa se mover de maneira independente em órbitas bem definidas no núcleo. No problema atômico esta era uma das suposições básicas por trás da construção da estrutura de camadas atômica. No caso dos núcleos a intensa interação entre os núcleons confinados dentro de um sistema de alta densidade de massa torna tal suposição duvidosa. A solução para essa dificuldade reside na descrição dos núcleons como constituindo dois conjuntos separados de

partículas idênticas, um para os prótons e outro para os nêutrons, cada qual submetido a um potencial médio que representa o efeito da interação de cada núcleon com todos os demais. Essa é a essência do chamado *modelo do gás de Fermi* para o núcleo. A conclusão básica desse modelo é a seguinte:

Consideremos que, como resultado da interação de cada núcleon com o potencial médio referido acima, haja um esquema de níveis de energia como representado na Figura 4 a seguir. Nesse esquema existe uma seqüência de níveis para os prótons e outra para os nêutrons. Como tanto os prótons como os nêutrons são *férmions*, jamais poderemos ter dois prótons ou dois nêutrons ocupando o mesmo estado quântico, a menos que eles possuam spins anti-paralelos, como indicado na Figura 4. Isso é o resultado do princípio de exclusão de Pauli (o mesmo que vale para os elétrons) aplicado ao movimento dos núcleons. Assim, no estado fundamental do núcleo, temos diversos níveis ocupados até um nível máximo, correspondendo ao número máximo de prótons e nêutrons presentes. A grande maioria dos núcleons encontra-se em níveis de energia bastante abaixo desse nível máximo, e não têm como adquirir qualquer quantidade adicional de energia que os leve para níveis inferiores ao máximo, uma vez que todos os estados até este nível máximo já se encontram ocupados. Dessa forma, em um evento em que um núcleon interage com outro (evento ao qual denominaremos *colisão*), não é possível que haja troca de energia entre esses dois núcleons, a não ser para aqueles localizados pouco abaixo do nível máximo. Conseqüentemente, a grande maioria dos núcleons se move como se não houvesse colisões entre eles; no máximo, o que pode ocorrer é uma colisão entre dois prótons ou nêutrons que invertem seus estados quânticos mas, como estamos tratando com partículas idênticas, isso não acarreta nenhuma mudança global no estado do sistema (Eisberg e Resnick 1979, Krane 1988).

Em resumo, cada núcleon pode se mover dentro do núcleo como se fosse totalmente “transparente” aos demais, sentindo apenas o efeito médio da sua interação com os outros através do potencial médio efetivo. Esse modelo, além de justificar a hipótese do movimento independente dos núcleons, fornece uma explicação para um fato experimental largamente conhecido dos físicos nucleares: o fato de os núclídeos conhecidos possuírem uma tendência marcante de apresentar  $Z$  aproximadamente igual a  $N$ . A explicação para essa propriedade fica clara a partir do esquema mostrado na Figura 4. Quando  $N \sim Z$ , são ocupados em média estados de menor energia do que seriam se houvesse uma diferença muito grande entre tais números. Para finalizar essa breve discussão sobre o modelo do gás de Fermi, cumpre ressaltar que experimentos cuidadosos têm sido realizados para detectar a independência no movimento dos núcleons dentro do núcleo, e os resultados indicam uma ótima concordância com a hipótese das órbitas bem definidas e independentes referidas acima (Krane 1988).



**Figura 4:** Modelo do gás de Fermi para os núcleons dentro do núcleo, ilustrando a situação onde  $Z = N$ . Existe um esquema independente para cada tipo de núcleon (próton e nêutrons) e cada estado pode ser ocupado no máximo por dois núcleons idênticos, desde que com spins opostos.

O passo seguinte na construção do modelo de camadas nuclear é obviamente a definição do potencial efetivo médio ao qual os núcleons estão submetidos, o qual deve representar, como dissemos, o efeito médio das interações de cada núcleon com os demais. Recordemos mais uma vez que o processo é bastante semelhante ao caso atômico, só que com a diferença fundamental de que o potencial agora é criado pelos próprios núcleons, enquanto que naquele caso resolvia-se inicialmente a equação de Schrödinger para o potencial de Coulomb criado pelo núcleo e, só em um segundo passo, somavam-se os efeitos criados pelos outros elétrons, através de um processo auto-consistente. A partir do potencial efetivo médio passaremos à determinação da seqüência de níveis de energia correspondente, a qual deve concordar com os resultados experimentais, particularmente no que diz respeito à existência dos números mágicos nucleares.

A primeira suposição básica feita na escolha do potencial efetivo médio é a exigência de que ele seja esfericamente simétrico. Com tal suposição o processo da solução da equação de Schrödinger se torna bastante mais simples. Como veremos adiante, a escolha do potencial esfericamente simétrico é um dos pontos em que o modelo de camadas encontra alguns insucessos, uma vez que para diversos núcleos a distribuição de matéria nuclear é claramente não esférica (Krane 1988). Entretanto a aplicabilidade do modelo à grande maioria dos núcleos conhecidos, que não apresentam distorções muito grandes em relação à forma esférica, justifica de maneira razoável tal escolha.

Qualquer que seja o potencial esfericamente simétrico utilizado, as soluções da equação de Schrödinger, denominadas *funções de onda*, serão funções com momento angular orbital bem definido. Ou seja, o número quântico de momento angular orbital de cada núcleon é um "bom" número quântico para descrever o estado de tal núcleon. Em uma analogia com a Mecânica

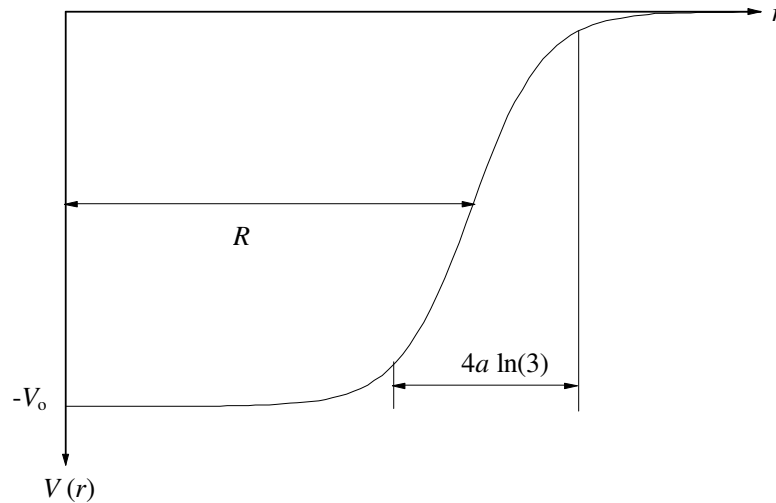
Clássica, dizemos que o momento angular orbital de cada núcleon  $\vec{l}$  é uma constante do movimento, em virtude de estarmos tratando com um potencial central (Cohen-Tannoudji et al 1977). Tais funções de onda serão dadas pelo produto de uma função radial  $R(r)$  por uma função angular denominada *harmônico esférico* e representada por  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  (Eisberg e Resnick 1979), onde  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são as coordenadas esféricas envolvidas no problema, com origem no centro de simetria do potencial. O harmônico esférico  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  é uma função com propriedades bem conhecidas e é independente da forma exata do potencial, desde que este seja esfericamente simétrico. Os índices  $l$  e  $m$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ;  $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ ) especificam exatamente qual é o harmônico esférico utilizado no problema e são identificados respectivamente com o número quântico de momento angular orbital e o número quântico magnético do núcleon, de maneira totalmente análoga às funções de onda de um elétron em um átomo.

O potencial efetivo médio  $V(r)$  escolhido deve estar associado à forma como a matéria nuclear se distribui dentro do núcleo, uma vez que tal potencial é produzido exatamente por tal distribuição. Assim, qualquer forma realística do potencial deve refletir as propriedades conhecidas para a distribuição de massa nuclear, descritas na seção II. Recordemos que a densidade de massa é aproximadamente uniforme na região central e cai suavemente a zero próximo da superfície nuclear. Possíveis escolhas simplificadas para o potencial, baseadas nesse comportamento da densidade, incluem um poço finito quadrado e potencial de um oscilador harmônico simples (Patel 1991, Enge 1972). Embora tais escolhas permitam uma solução exata da equação de Shrodinger, é claro que elas não representam de maneira fiel o que deve ocorrer com o potencial nuclear. No caso do poço temos uma mudança demasiadamente abrupta na superfície do núcleo, enquanto que no caso do oscilador harmônico a mudança é gradual demais, a ponto de ser exigida uma quantidade infinita de energia para separar um núcleon de tal potencial. Uma forma mais realística para o potencial nuclear é a de um *poço com bordas arredondadas* (Krane 1988, Enge 1972), como esboçado na Figura 5, dado pela equação:

$$(III.2) \quad V(r) = \frac{-V_0}{1 + \exp[(r - R) / a]}$$

Tal potencial é negativo na região em torno da origem e nulo para grandes valores de  $r$ , representando a força atrativa que os núcleons sentem dentro do núcleo. A profundidade  $V_0$  mede a energia de ligação dos núcleons, ou seja, o quanto de energia deve ser fornecido a um núcleon para libertá-lo do poço nuclear. O parâmetro  $R$  indica a distância em que o potencial cai a metade do seu valor máximo, dando uma idéia da dimensão do raio médio nuclear, onde existe probabilidade apreciável de se encontrar um núcleon. O parâmetro  $a$ , como mostrado na Figura 5, mede a

"espessura" da superfície nuclear, indicando que os núcleons não deixam abruptamente de sentir a atração do potencial nuclear. Tais parâmetros devem ser ajustados de modo a concordar resultados experimentais, como descrito anteriormente:  $R = 1,25A^{1/3} F$ ,  $a = 0,525 F$  e  $V_0 \sim 50\text{MeV}$  (Krane 1988).



**Figura 5:** Esboço do potencial esfericamente simétrico utilizado na construção do esquema de níveis de energia nucleares, dado pela equação III.2. A quantidade  $4a \ln(3)$  mede a distância sobre a qual o potencial muda de  $0,9V_0$  até  $0,1V_0$ .

Com o potencial escolhido, resta resolver a equação de Schrödinger correspondente e encontrar os níveis de energia permitidos para os prótons e nêutrons separadamente. Isso pode ser feito utilizando métodos numéricos (Enge 1972, Krane 1988, Patel 1991) e o resultado está mostrado na Figura 6. Utilizamos a *notação espectroscópica* para identificar os níveis, de maneira similar à utilizada no caso atômico, apenas com uma diferença em relação ao primeiro número quântico. Enquanto para um elétron submetido a um potencial coulombiano a energia possuía uma importante dependência em relação ao número  $n$ , no caso nuclear tal índice simplesmente serve para contar o número de níveis de energia com o mesmo valor de  $l$ . Assim o nível 1d, por exemplo, que sequer existe na estrutura atômica, significa o primeiro nível (de mais baixa energia) com  $l = 2$ , enquanto que 2d significa o segundo, etc. Para cada valor de  $l$  existem  $2l + 1$  possíveis valores de  $m$ , todos correspondendo à mesma energia. A ocupação de cada nível é portanto igual a  $2(2l + 1)$ , o fator 2 proveniente da degenerescência em relação ao spin de cada núcleon.

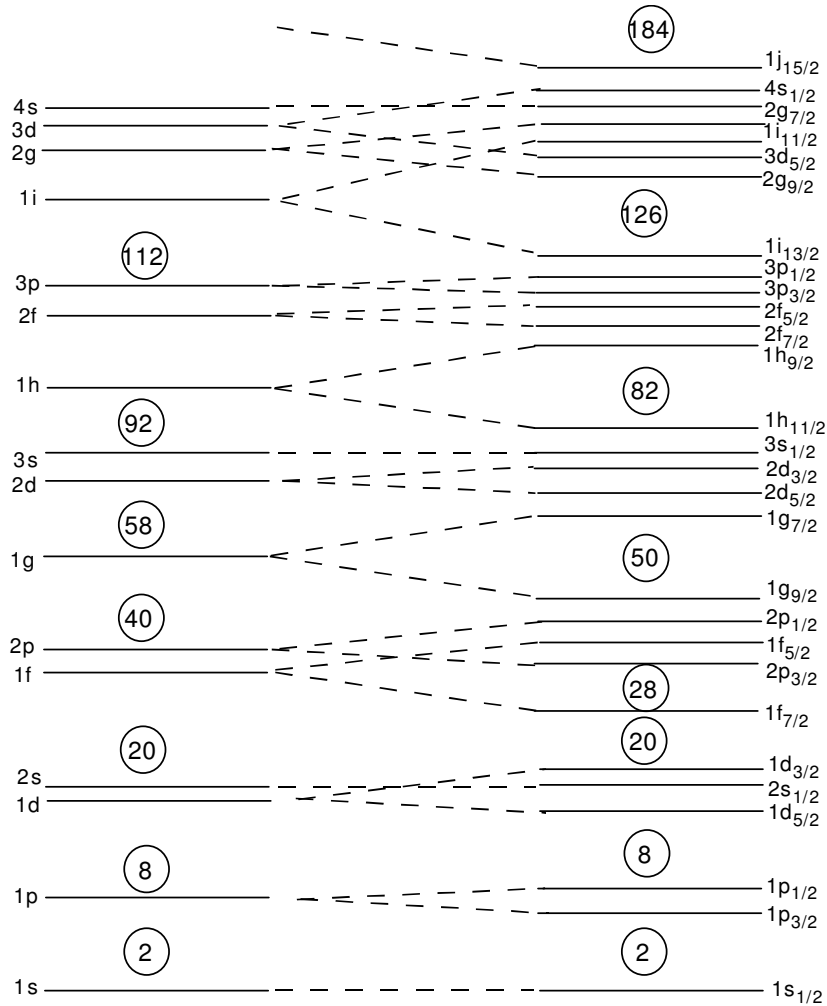
Na Figura 6 são indicados os números de núcleons acumulados para cada *camada*, ou seja, para cada conjunto de níveis com aproximadamente a mesma energia. Vemos que o surgimento das camadas nucleares é naturalmente explicado a partir da solução da equação de Schrödinger para um potencial esfericamente simétrico. Entretanto, embora haja uma concordância em relação aos

primeiros números mágicos, tal não ocorre para os mais elevados. Por mais que se tente modificar a forma do potencial escolhido, as pesquisas feitas ao longo da história da Física Nuclear mostraram que não existe potencial capaz de fornecer a seqüência correta de níveis de energia compatível com os números mágicos conhecidos (Eisberg e Resnick 1979).

A solução para o "mistério" dos números mágicos surge quando se acrescenta ao potencial  $V(r)$  definido anteriormente, que já representa de forma razoável o que se espera para o potencial médio sentido pelos núcleons, um termo adicional proporcional ao produto escalar  $\vec{s} \cdot \vec{l}$ , que corresponde a uma *interação spin-órbita* acoplando os momentos angulares intrínseco e orbital de cada núcleon. Tal trabalho foi desenvolvido independentemente por Maria G. Mayer (Mayer 1949) e Haxel, Jensen e Suess (Haxel et al 1949) em 1949, com o objetivo de tentar explicar a seqüência correta de números mágicos observados experimentalmente. Mais uma vez o processo tem analogia com o caso atômico, onde a interação spin-órbita dos elétrons, de origem eletromagnética, produz a chamada estrutura fina dos espectros atômicos (Eisberg e Resnick 1979). Entretanto, para o caso nuclear, tal interação é introduzida de maneira arbitrária e deve ter sua origem estreitamente relacionada com a natureza da interação nuclear, sendo portanto não magnética. Em comparação com o caso atômico, ela deve ser *invertida e forte*, a fim de prever corretamente os números mágicos nucleares; invertida porque deve produzir um estado energeticamente mais favorável quando o vetor  $\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}$  (momento angular total de cada núcleon) tiver sua máxima intensidade, contrariamente ao que acontece para o elétron; e forte porque sua intensidade deve ser suficiente para mudar substancialmente os espaçamentos dos níveis nucleares, o que também não ocorre para os elétrons, onde a interação spin-órbita tem efeitos da ordem de uma parte em  $10^5$  nos espaçamentos dos níveis eletrônicos.

Com a interação spin-órbita, a degenerescência de cada nível  $l > 0$  é parcialmente levantada, com o nível  $j = l + 1/2$  passando a ter menor energia que o nível  $j = l - 1/2$  (para  $l = 0$ , obviamente não há nenhum desdobramento). Isso está indicado também na Figura 6; por exemplo, o nível 1p se desdobra em  $1p_{3/2}$  (mais baixa energia) e  $1p_{1/2}$  (mais alta), sendo o sub-índice usado para identificar o valor de  $j$  (que agora é um "bom" número quântico, já que dele depende a energia de cada núcleon) para cada nível; em cada nível  $j$  podem ser acomodados  $2j + 1$  núcleons, de acordo com a componente  $z$  do momento angular total individual de cada um, a qual é especificada pelo número  $m_j$  com os possíveis valores  $-j, -j+1, \dots, j-1, j$ . Como mostrado na Figura 6, os novos agrupamentos que surgem indicam a ocorrência de preenchimento completo das camadas nucleares sempre que o número de núcleons ( $Z$  ou  $N$ ) se torna igual a 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 e 184. Esses números coincidem exatamente com os números mágicos determinados pelos fatos experimentais

descritos anteriormente, sendo inclusive previsto um novo número mágico ainda não observado experimentalmente (Krane 1988).



**Figura 6:** *Esquerda:* Níveis calculados com o potencial  $V(r)$ ; são indicados os números de núcleons acumulados para cada camada. *Direita:* Efeito da interação spin-órbita sobre os níveis anteriores; os níveis com  $l > 0$  são desdobrados em dois novos níveis e o surgimento de novas camadas com os números mágicos corretos é evidente (Krane 1988).

#### III.4) Previsões do modelo de camadas para o spin nuclear:

Com o esquema de níveis de energia dos prótons e nêutrons determinado de acordo com o descrito na seção anterior, a configuração de um núcleo qualquer em seu estado fundamental (de mais baixa energia) pode ser obtida da mesma maneira que no análogo atômico. Como os níveis encontrados referem-se ao modelo de movimento independente dos núcleons, o que resta fazer para “construir” um núcleo com  $Z$  prótons e  $N$  nêutrons é preencher os níveis em ordem crescente de energia, até completar o número máximo de tais partículas. Com a configuração assim obtida várias

propriedades nucleares poderão ser previstas, tais como o spin nuclear, os momentos multipolares, as energias dos estados excitados, etc.

Para determinarmos o spin de um dado núcleo devemos determinar quais os valores do momento angular orbital e de spin de cada núcleon no seu respectivo nível de energia e verificar como se dá o acoplamento entre tais momentos angulares para cada núcleon individualmente e entre os diversos núcleons. Na realidade essa tarefa é bem mais simples do que aparenta. Para cada núcleon individualmente, a forte interação spin-órbita produz, como vimos acima, valores bem definidos para o momento angular  $\vec{j}$ . Esse tipo de comportamento é denominado, como citado na descrição do problema análogo atômico, *acoplamento  $jj$*  (Eisberg e Resnick 1979). Resta então saber como os núcleons acoplam seus momentos angulares totais individuais para formar o momento angular total nuclear. Dentro de qualquer nível  $j$  totalmente preenchido são encontrados todos os possíveis valores de  $m_j$ , indicando que há núcleons com todas as possíveis orientações do vetor  $\vec{j}$ . Assim, para cada núcleon com uma dada componente de momento angular, existe no mesmo nível de energia um outro núcleon com a componente oposta. É claro então que os momentos angulares de tais núcleons vão se anular de par em par e o momento angular desse nível totalmente cheio vai ser nulo.

A consequência desse raciocínio é que todos os nuclídeos com  $N$  e  $Z$  iguais a um número mágico (portanto com níveis de energia totalmente preenchidos dentro de cada camada) devem apresentar spin total nulo, fato totalmente confirmado experimentalmente (Krane 1988, Enge 1972). Além disso, para  $Z$  (ou  $N$ ) igual a um número mágico e  $N$  (ou  $Z$ ) igual a um número mágico mais um, teremos o spin nuclear igual ao momento angular do nêutron (ou próton) extra, já que as camadas fechadas não contribuem para o spin total. Se houver apenas um núcleon (próton ou nêutron) a menos que um número mágico, o mesmo se aplica, restando somente o momento angular do "buraco" deixado pelo núcleon ausente. Em tais casos, para determinar o spin do núcleo basta verificar em qual nível resta o núcleon ou o buraco solitário. O valor de  $j$  de tal nível será então igual ao spin  $I$  do núcleo em questão, já que só o núcleon ou o buraco solitário irá produzir uma contribuição não nula para o momento angular total do núcleo.

Quando  $N$  e  $Z$  não são próximos de um número mágico, a situação é um pouco mais complexa. Agora temos que avaliar como os núcleons acoplam seus momentos angulares dentro de uma camada parcialmente cheia. Como os níveis dentro de cada camada possuem energias próximas, a presença de interações residuais (não incluídas no potencial efetivo médio) entre os diversos núcleons de uma camada pode levar a uma ligeira modificação na ordem de preenchimento



dos níveis dentro dessa camada e isso obviamente terá um efeito decisivo sobre o momento angular total resultante.

Para a grande maioria dos núclídeos conhecidos, a principal interação a ser considerada é a chamada *interação de emparelhamento*, que mais uma vez possui analogia com o caso atômico descrito anteriormente. Essa interação corresponde a um efeito não incluído no potencial efetivo médio, o qual privilegia a ocupação, dentro de cada nível nuclear, de estados com  $m_j$  opostos para cada par de núcleons idênticos. A razão desse comportamento está no fato de que quando dois prótons ou dois nêutrons possuem momentos angulares com sentidos opostos ocorre uma máxima superposição entre suas funções de onda, ou seja, os dois núcleons têm maior probabilidade de serem encontrados próximos um ao outro. Como a interação entre os dois núcleons em questão é atrativa, essa situação representa uma menor energia para o sistema e portanto é favorecida. É interessante notar que esse é o mesmo raciocínio desenvolvido no problema análogo do acoplamento entre os momentos angulares individuais dos elétrons em um sub-nível parcialmente preenchido de um átomo multieletrônico, que dá origem ao acoplamento *LS* (Eisberg e Resnick 1979). Entretanto, como a interação entre os elétrons no átomo é repulsiva, a menor energia é obtida para a situação em que ocorre a menor superposição entre suas funções de onda, o que é o oposto do caso nuclear. Nos núcleos a interação de emparelhamento possui ainda uma importância fundamental na determinação da energia de ligação nuclear. Encontra-se sistematicamente nos núcleos uma forte tendência à formação de pares de núcleons idênticos, com alta energia de ligação entre eles. Uma consequência desse fato é, por exemplo, a muito mais freqüente ocorrência de núclídeos com  $N$  e  $Z$  pares (167 núclídeos) do que com  $N$  e  $Z$  ímpares (apenas 4) (Patel 1991, Krane 1988).

Em decorrência da interação de emparelhamento, dentro de cada nível teremos os núcleons arranjados com *pares de momento angular total nulo*. Este é o chamado limite de extrema validade do modelo de camadas: qualquer nível que possua um número par de núcleons idênticos não produz contribuição para o spin nuclear. Assim o spin  $I$  será dado, nos núclídeos com  $A$  ímpar, pelo valor de  $j$  correspondente ao nível onde se encontra o núcleon desemparelhado. Para os núclídeos com  $N$  e  $Z$  pares teremos sempre  $I = 0$ . Para  $N$  e  $Z$  ímpares, o valor de  $I$  será determinado pelo acoplamento dos momentos angulares totais individuais do nêutron e do próton desemparelhados, podendo assumir os valores:  $|j_n - j_p| \leq I \leq j_n + j_p$ , sendo  $j_n$  e  $j_p$  iguais aos valores de  $j$  para os níveis onde se encontram o nêutron e o próton desemparelhados, respectivamente. Tais resultados estão resumidos na Tabela 2.

**Tabela 2:** Previsões do modelo de camadas para o spin nuclear em relação aos valores de  $Z$ ,  $N$  e  $A$ .

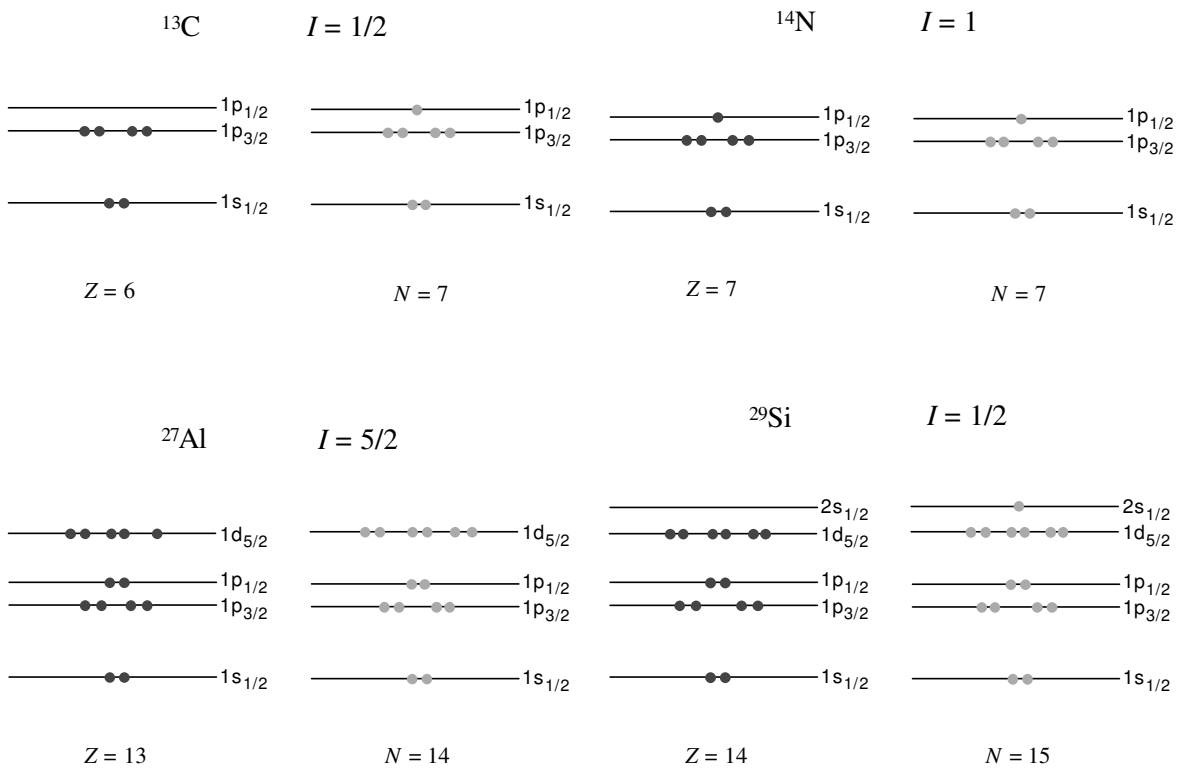
$Z$	$N$	$A$	$I$
par	par	par	zero
par	ímpar	ímpar	semi-inteiro
ímpar	par	ímpar	semi-inteiro
ímpar	ímpar	par	inteiro

As previsões do modelo de camadas para o spin nuclear concordam quase que integralmente com os spins observados. Exceções devem ser feitas para núcleos com grandes deformações em relação à forma esférica, de modo que a utilização de um potencial esfericamente simétrico não é mais correta; entre os núclídeos leves isso ocorre, por exemplo, com o  $^{19}\text{F}$  e o  $^{23}\text{Na}$ , que apresentam  $I = 1/2$  e  $3/2$  respectivamente, enquanto que o modelo de camadas prevê para ambos um spin  $5/2$ . De um modo geral, podemos dizer que a aplicabilidade do modelo de camadas está restrita à região  $A < 150$  e  $190 < A < 220$  (Krane 1988). Ainda nessa região, entretanto, podem ocorrer inversões na ordem de preenchimento dos níveis de energia nucleares devido à interação de emparelhamento, que faz com que pares de núcleons tendam a ocupar níveis com  $j$  mais alto (onde a intensidade da interação de emparelhamento é maior) em detrimento de níveis s ou p, quando a diferença de energia entre tais níveis favorece tal comportamento; assim, o núclídeo  $^{207}\text{Pb}$ , por exemplo, apresenta spin  $1/2$ , pois um par de nêutrons "prefere" ocupar o nível  $1i_{13/2}$ , deixando o nêutron desemparelhado no nível  $3p_{1/2}$  (ver Figura 6).

O modelo de camadas encontra ainda aplicação na previsão de outras propriedades dos núcleos atômicos, embora não sendo tão bem sucedido quanto nas previsões dos spins nucleares. Um caso bem conhecido onde tal fato ocorre é na previsão dos estados excitados dos núcleos (Enge 1972, Krane 1988). De uma maneira análoga ao que ocorre com os elétrons no átomo, excitações no núcleos podem ser produzidas a partir da promoção de núcleons a níveis de energia acima daqueles que eles ocupam no estado fundamental do núcleo. Resultados experimentais confirmam a existência de tais estados excitados (Krane 1988); contudo, são encontrados outros estados com energias bem menores do que aquelas previstas pelo esquema da Figura 6. Isso indica existência de outros tipos de excitações não contempladas pelo modelo de camadas. Tais excitações são explicadas pelo chamado *modelo coletivo* do núcleo (Krane 1988, Patel 1991, Enge 1972), onde são consideradas excitações não apenas dos *núcleons de valência* (aqueles pertencentes aos níveis de

mais alta energia) mas também do *caroço* formado por todos os outros núcleons das camadas internas fechadas. Esse caroço pode adquirir energia rotacional e vibracional, de maneira análoga a uma molécula, e são essas excitações as responsáveis pelas energias de alguns estados excitados. Assim, o modelo de camadas não é bem sucedido nesse caso (e em outros que descreveremos nas próximas seções) por considerar apenas os núcleons de valência como responsáveis pelas principais propriedades do núcleo. Tal suposição é válida no que diz respeito aos spins nucleares, basicamente devido ao cancelamento dos momentos angulares individuais dos diversos pares de núcleons idênticos, mas falha no que diz respeito às previsões de muitas outras propriedades nucleares.

Concluimos esta seção apresentando na Figura 7 exemplos de aplicação do modelo de camadas para alguns núclídeos de interesse para a espectroscopia por RMN. São mostrados os níveis preenchidos, de acordo com a seqüência da Figura 6, com os núcleons dentro de cada nível arranjados esquematicamente formando pares com momento angular nulo, conforme a discussão anterior a respeito da interação de emparelhamento. O spin nuclear de cada núclídeo indicado é dado pelo valor de  $j$  correspondente ao nível onde há um próton (caso do  $^{27}\text{Al}$ ) ou um nêutron ( $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ ) desemparelhado ou pela composição dos valores de  $j$  correspondentes aos níveis onde há um próton e um nêutron desemparelhado ( $^{14}\text{N}$ ). Os spins nucleares de vários outros núclídeos encontram-se listados na Tabela 3, juntamente com outras propriedades nucleares, ao fim da seção V. É interessante observar como a interação de emparelhamento está associada à baixa abundância de alguns núclídeos de alto interesse para a RMN. Como veremos na próxima seção, não existe interação entre um núcleo e um campo magnético sempre que  $I = 0$ , de modo que núcleos com spin nulo não são observáveis em um experimento de RMN. Para um dado número atômico par, como vimos anteriormente, haverá maior abundância para os núclídeos com  $N$  também par. Mas isso, de acordo com as previsões do modelo de camadas, produz um spin nuclear nulo. Logo, o núclídeo observável por RMN (com  $I$  diferente de zero) será obrigatoriamente menos abundante, pois terá que possuir  $N$  ímpar. Isso ocorre por exemplo com os núclídeos  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , ambos com spin igual a  $1/2$ , muito menos abundantes (abundâncias naturais em torno de 1 e 5 %, respectivamente) do que os núclídeos  $^{12}\text{C}$  e  $^{28}\text{Si}$  – 99 e 92% abundantes, respectivamente, mas com spin nulo, não sendo portanto observáveis por RMN.



**Figura 7:** Aplicação do modelo de camadas, segundo o esquema da Figura 6, aos núclídeos  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ .

#### IV - O Momento de Dipolo Magnético:

Qualquer distribuição de cargas e correntes elétricas produz campos eletromagnéticos que variam em função de  $\vec{r}$  (posição medida em relação a uma origem localizada na distribuição), e que podem ser determinados utilizando-se as definições do Eletromagnetismo Clássico. É comum associarmos à distribuição os chamados *momentos multipolares eletromagnéticos*, relacionados com cada dependência espacial característica dos campos; assim, a parte do campo elétrico que varia como  $1/r^2$  é atribuída ao momento de monopolo elétrico (momento multipolar de ordem 0), que na verdade representa a carga total da distribuição; a parte em  $1/r^3$  é atribuída ao momento de dipolo elétrico (ordem 1); a parte em  $1/r^4$  é atribuída ao momento de quadrupolo elétrico (ordem 2), e assim sucessivamente, com dependências cada vez maiores em  $1/r$ , e portanto cada vez menos importantes, se consideramos pontos distantes da distribuição (Reitz et al 1982, Eisberg e Resnick 1979). Os momentos multipolares magnéticos são definidos de maneira análoga, a partir da variação espacial do campo magnético produzido pela distribuição, com exceção do de ordem zero, já que não existem monopolos magnéticos. A menor dependência do campo magnético é portanto em  $1/r^3$  e, portanto, do tipo dipolar. Nesta seção e na seguinte discutiremos, respectivamente, sobre o

*momento de dipolo magnético e o momento de quadrupolo elétrico nucleares*, os quais são, como veremos, os momentos multipolares de ordem mais baixa não nulos para os núcleos atômicos.

Para uma distribuição de cargas e correntes caracterizada por funções  $\rho(\vec{r})$  e  $\vec{J}(\vec{r})$  que representam respectivamente as densidades de carga (carga por unidade de volume) e de corrente (corrente por unidade de área), temos a seguinte definição para o momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  (Reitz et al 1982):

$$(IV.1) \quad \vec{\mu} = \frac{1}{2} \int_V \vec{r}' \times \vec{J}(\vec{r}') d^3 r'$$

sendo a integral realizada em relação a uma coordenada espacial  $\vec{r}'$  e estendida a todo o volume  $V$  da distribuição e  $d^3 r'$  o elemento de volume em questão; as funções  $\rho(\vec{r}')$  e  $\vec{J}(\vec{r}')$  estão relacionadas por  $\vec{J} = \rho \vec{v}$ , onde  $\vec{v}$  é a velocidade do elemento de carga em  $\vec{r}'$ .

O caso mais simples de um objeto possuindo momento de dipolo magnético é o de um anel transportando uma corrente elétrica  $i$ . Nesse caso, a aplicação da definição acima leva ao resultado de que o momento de dipolo magnético de tal circuito elétrico é um vetor perpendicular ao plano do anel com módulo dado pelo produto  $iA$ , onde  $A$  é a área limitada pelo anel. Com esse momento de dipolo magnético, o anel se comporta como um ímã, produzindo um campo magnético que diminui de maneira proporcional a  $1/r^3$  à medida que nos afastamos do anel. Resultados similares se aplicam a quaisquer tipos de circuitos elétricos, onde os efeitos magnéticos decorrentes da existência de correntes elétricas são bem conhecidos das experiências clássicas de eletromagnetismo (Reitz et al 1982). Em tais casos a aplicação da definição acima será um pouco mais complicada, dependendo da forma geométrica exata do circuito, mas o momento do dipolo magnético ainda terá dimensão de corrente  $\times$  área e será proporcional ao produto dessas quantidades para o circuito em questão.

No caso de uma partícula com carga elétrica  $e$  em movimento circular com velocidade de módulo  $v$ , temos um resultado análogo. O movimento de tal partícula corresponde à existência de uma corrente elétrica dada pelo quociente da carga  $e$  pelo período do movimento da partícula, igual a  $2\pi r/v$ . Assim, o momento de dipolo magnético associado a tal movimento terá módulo igual a  $i\pi r^2 = evr/2$ , o que, em termos do momento angular  $l = mvr$ , leva à expressão  $el/2m$ . Embora tal resultado tenha sido obtido para a situação bastante específica descrita (partícula em movimento circular e uniforme), é possível mostrar que a mesma igualdade vale para qualquer tipo de movimento orbital, sendo o vetor momento de dipolo magnético paralelo ao momento angular se a carga for positiva e anti-paralelo no caso contrário. Assim, escrevendo vetorialmente:

$$(IV.2) \quad \bar{\mu}_l = \frac{e}{2m} \bar{l}$$

Para o caso de um objeto com carga  $Q$  e massa  $M$  em movimento de rotação em torno de um eixo nele próprio localizado com momento angular  $\bar{S}$ , uma expressão similar é válida:

$$(IV.3) \quad \bar{\mu}_s = \frac{Q}{2M} \bar{S}$$

Tal expressão só é válida para distribuições com densidade de carga proporcional à densidade de massa, como é o caso de sistemas constituídos por partículas carregadas (Reitz et al 1982).

As duas equações acima representam classicamente bem a situação encontrada nos núcleos atômicos. Por um lado, existem os prótons animados de movimento orbital, produzindo um *momento dipolar magnético orbital* dado por IV.2. Por outro, tanto os prótons quanto os nêutrons possuem um *momento de dipolo magnético intrínseco*, associado ao seu momento angular intrínseco ou de spin. Embora essa contribuição não possua explicação clássica, podemos imaginar uma analogia com uma distribuição de cargas em rotação, produzindo um momento de dipolo magnético como em IV.3. Para os prótons a analogia com a expressão citada é válida, uma vez que eles possuem de fato uma carga elétrica diferente de zero. Os nêutrons possuem carga elétrica nula, de modo que, segundo a expressão anterior, não haveria momento de dipolo magnético associado à sua rotação. Entretanto, classicamente, é perfeitamente plausível a existência de um momento de dipolo magnético associado a um objeto com carga total nula em rotação, desde que tal objeto possua uma distribuição de carga *não-uniforme* (quando a equação IV.3 não se aplica) (Reitz et al 1982, Eisberg e Resnick 1979).

O momento de dipolo magnético associado ao movimento orbital dos núcleons será dado, em uma descrição quântica, por uma expressão similar a IV.2, apenas com a devida introdução dos operadores quânticos  $\bar{\mu}_l$  e  $\bar{l}$  associados a  $\bar{\mu}_l$  e  $\bar{l}$ , respectivamente. Assim a componente observável  $\mu_{lz}$  do momento de dipolo magnético orbital de um dado núcleon terá como autovalores:

$$(IV.4) \quad \mu_{lz} = \frac{e}{2m} l_z = \frac{e}{2m} m_l \hbar = g_l \mu_N m_l$$

Nessa expressão  $m$  corresponde à massa do núcleon em questão,  $l$  é o número quântico de momento angular correspondente e o número quântico  $m_l$  assume como antes um dos valores  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ . O parâmetro  $g_l$  é chamado *fator g orbital*, sendo igual a 1 para os prótons e

igual a 0 para os nêutrons, que não têm carga elétrica. A quantidade  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m} = 5,0505 \times 10^{-27} \text{ J / T}$  é denominada *magnéton nuclear* e corresponde a uma unidade básica de medida dos momentos dipolares nucleares. Na Física Atômica existe uma quantidade análoga, o magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,2732 \times 10^{-24} \text{ J / T}$ ), que mede a intensidade dos momentos de dipolo magnético eletrônicos; como temos  $\mu_B \gg \mu_N$  (já que a massa do elétron é 1846 vezes menor que a massa do próton), os efeitos magnéticos eletrônicos são muito mais intensos (e portanto mais facilmente observáveis) do que os nucleares (Eisberg e Resnick 1979, Enge 1972).

Como dissemos acima, além da contribuição orbital dos prótons, existe outra fonte para o momento de dipolo magnético total do núcleo, que são os momentos de dipolo magnético intrínsecos tanto dos nêutrons quanto dos prótons. Tais momentos estão associados ao spin dos núcleons e não possuem análogos clássicos. Definimos, portanto, o operador momento de dipolo magnético intrínseco ( $\vec{\mu}_s$ ) analogamente ao caso orbital, de modo que sua componente  $z$  tenha como autovalores:

$$(IV.5) \quad \mu_{sz} = g_s \mu_N m_s$$

Em tal expressão temos novamente  $\mu_N$  representando o magnéton nuclear,  $m_s$  é o número quântico associado à componente  $z$  do momento angular de spin (sendo  $m_s = -1/2$  ou  $+1/2$ , já que ambos os núcleons possuem spin  $1/2$ ), e o parâmetro  $g_s$  é o denominado *fator  $g$  de spin* para a núcleon considerado. São encontrados os seguintes valores experimentais de  $g_s$  respectivamente para os elétrons, prótons e nêutrons (Krane 1988):

$$g_{se} = -2,0022907$$

$$g_{sp} = 5,5856912$$

$$g_{sn} = -3,8260837$$

(Os sinais negativos indicam que os vetores momento de dipolo magnético e momento angular são anti-paralelos.)

O valor para o elétron é explicado pela Teoria Eletrodinâmica. Os fatores  $g$  de spin do próton e do nêutron entretanto não encontram ainda explicação teórica, e seus valores são evidências da existência de uma estrutura interna para tais partículas. A existência de um momento de dipolo magnético intrínseco para uma partícula com carga elétrica nula, como o nêutron, é uma indicação de que tal partícula deve ser composta por partículas elementares com carga.

O momento de dipolo magnético total do núcleo é dado pela soma das contribuições individuais de cada núcleon, compostas por uma parte orbital (para os prótons) e uma de spin (para prótons e nêutrons). Podemos assim escrever a seguinte expressão para o momento de dipolo magnético total do núcleo:

$$(IV.6) \quad \vec{\mu} = (\mu_N / \hbar) \left[ \sum_{k=1}^Z \vec{l}_k + \sum_{k=1}^Z g_{sp} \vec{s}_k + \sum_{k=Z+1}^A g_{sn} \vec{s}_k \right]$$

Comparemos tal operador com o operador de momento angular total (spin) do núcleo:

$$(IV.7) \quad \vec{I} = \sum_{k=1}^Z \vec{l}_k + \vec{s}_k$$

Embora similares na forma, tais operadores vetoriais não são em princípio paralelos, como se pode observar nessas expressões. Podemos entretanto obter uma simplificação substancial do problema considerando que o núcleo se encontra, para a maior parte dos propósitos, em seu estado fundamental com momento angular total bem definido. Ou seja, na medida em que as interações envolvendo o núcleo em questão (por exemplo as interações eletromagnéticas em um experimento de RMN) possuem energias muito menores do que a separação entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados do núcleo, tais interações não são capazes de modificar o módulo do momento angular total do núcleo. As interações magnéticas presentes em um experimento de RMN, por exemplo, envolvem energias da ordem de  $10^{-6}$  eV, enquanto que a separação entre os estados nucleares está tipicamente na faixa de  $10^3$  eV. Assim, para todos os efeitos, o núcleo se comporta como um objeto com spin  $I$  constante. O que pode ocorrer em virtude daquelas interações é uma *reorientação espacial* do núcleo, com modificação da projeção  $z$  do momento angular, ou seja, do número quântico  $m$ .

Do ponto de vista quântico, essas afirmações significam que estamos interessados nos efeitos de todos os operadores envolvidos apenas dentro do *sub-espço de estados* correspondente a  $I$  constante. Estes estados são simbolizados por  $|I, m, \eta\rangle$ , sendo  $m$  o número quântico associado à projeção  $z$  do spin nuclear ( $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ ) e  $\eta$  um símbolo utilizado para representar um conjunto de quaisquer outros números quânticos necessários para especificar completamente o estado nuclear. Utilizando a linguagem da Mecânica Quântica, dizemos então que estamos lidando com as *restrições dos operadores* envolvidos ao sub-espço constituído pelos  $(2I+1)$  estados  $|I, m, \eta\rangle$  com diferentes valores de  $m$  (Cohen-Tannoudji et al 1977), sendo  $I$  e  $\eta$  mantidos fixos.

A atuação de um operador qualquer dentro de um determinado espaço vetorial é definida a partir dos chamados *elementos de matriz* desse operador. Assim o operador momento de dipolo



magnético, por exemplo, é descrito dentro do sub-espço  $|I, m, \eta\rangle$  por uma matriz com elementos  $\langle I, m, \eta | \vec{\mu} | I, m', \eta \rangle$ , os quais medem a interconexão entre os estados definidos por  $m$  e  $m'$  realizada pelo operador  $\vec{\mu}$  (Cohen-Tannoudji et al 1977). Para calcularmos esses elementos de matriz, podemos fazer uso de um importante teorema a respeito de operadores tensoriais, o *Teorema de Wigner-Eckart* (Slichter 1990, Abragam 1986). Quando aplicado a operadores vetoriais, este teorema (também denominado neste caso de *Teorema da Projeção*) estabelece que os elementos de matriz de todos os operadores vetoriais dentro do sub-espço  $|I, m, \eta\rangle$ , com  $I$  e  $\eta$  fixos, são proporcionais aos elementos de matriz correspondentes para o operador de momento angular total  $\vec{I}$ . Ou seja:

$$(IV.8) \quad \langle I, m, \eta | \vec{\mu} | I, m', \eta \rangle = c_{I\eta} \langle I, m, \eta | \vec{I} | I, m', \eta \rangle ,$$

onde o parâmetro  $c_{I\eta}$  é uma constante global para o sub-espço, dependendo apenas de  $I$  e de outros números quânticos eventualmente necessários para especificar o estado nuclear, representados por  $\eta$ , mas independente de  $m$  e  $m'$ . Essa constante pode ser determinada e o resultado pode ser escrito na seguinte forma (Cohen-Tannoudji et al 1977):

$$(IV.9) \quad \vec{\mu} = \frac{\langle \vec{\mu} \cdot \vec{I} \rangle}{I(I+1)\hbar^2} \vec{I}$$

Nessa expressão, é importante ter em mente que estamos nos referindo sempre às restrições dos operadores envolvidos ao sub-espço com  $I$  constante, que é onde nos interessa calcular os efeitos de tais operadores. A quantidade  $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{I} \rangle$  indica o valor médio do produto escalar entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{I}$  no estado com  $I$  e  $\eta$  fixos, o qual não depende de  $m$ .

O resultado IV.9 mostra assim que, embora  $\vec{\mu}$  e  $\vec{I}$  não sejam operadores proporcionais dentro do espaço completo de estados, suas restrições ao sub-espço  $|I, m, \eta\rangle$  o são. Dito de outra forma, na medida em que consideramos o núcleo restrito ao seu estado fundamental com  $I$  e  $\eta$  fixos, o operador momento de dipolo magnético pode ser tomado como paralelo ao momento angular total. Como veremos a seguir, tudo se passa como se todo o sistema girasse em torno de  $\vec{I}$  tão rapidamente que apenas as componentes de todos os operadores vetoriais ao longo de  $\vec{I}$  tivessem média temporal não nula. Podemos assim escrever:

$$(IV.10) \quad \vec{\mu} = \gamma \vec{I} ,$$

sendo  $\gamma$  uma constante característica de cada núcleo, chamada *fator giromagnético*. A quantidade que se costuma chamar de "o momento de dipolo magnético nuclear", e que normalmente aparece em tabelas com dados a respeito de núclídeos (veja por exemplo a Tabela 3, ao fim da seção V), é definida como o valor esperado da componente  $z$  de tal operador (portanto da quantidade observável experimentalmente) no estado com máximo número quântico  $m$ :

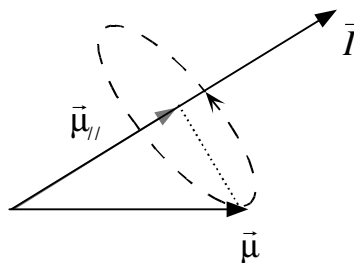
$$(IV.11) \quad \mu = \langle I\eta | \mu_z | I\eta \rangle = \gamma \hbar I = g_I I \mu_N,$$

sendo a última expressão usada para escrever (através do uso do fator  $g$  de spin nuclear) o momento de dipolo magnético em função do magnéton nuclear.

O Teorema da Projeção, expresso para o caso do momento de dipolo magnético na equação IV.9, tem uma interpretação semi-clássica interessante, que está ilustrada na Figura 8. Classicamente, dizer que o núcleo está em um estado com momento angular total bem definido dado por  $\vec{I}$  significa dizer que tal quantidade é uma constante do movimento. Ou seja, todo o sistema gira em redor do eixo definido por  $\vec{I}$ , mantendo tal quantidade invariante no tempo. Assim sendo, todos os vetores ligados ao sistema executarão um movimento de precessão em torno desse eixo e apenas suas componentes ao longo de  $\vec{I}$  terão média temporal diferente de zero. Podemos então definir valores efetivos para todos esses vetores iguais às suas projeções na direção de  $\vec{I}$ ; para o vetor  $\vec{\mu}$  temos portanto:

$$(IV.12) \quad \vec{\mu}_{//} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{I}}{|\vec{I}|^2} \vec{I},$$

sendo  $\vec{\mu}_{//}$  o vetor definido pela projeção de  $\vec{\mu}$  ao longo de  $\vec{I}$ , como mostrado na Figura 8. Essa expressão é o análogo semi-clássico de IV.9, permitindo um entendimento intuitivo do "paralelismo" entre os operadores vetoriais quânticos  $\vec{\mu}$  e  $\vec{I}$ .



**Figura 8:** Ilustração semi-clássica do Teorema de Projeção: se o vetor  $\vec{\mu}$  gira muito rapidamente em torno do momento angular  $\vec{I}$ , apenas sua componente  $\vec{\mu}_{//}$  possui média temporal diferente de zero.

O momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  é a entidade responsável pela interação do núcleo com quaisquer campos magnéticos presentes em suas vizinhanças, como por exemplo os campos produzidos pelos elétrons do próprio átomo ou de outros átomos, os campos devidos a interações com outros núcleos ou os campos externos. Em um experimento de RMN, como descreveremos resumidamente em uma seção posterior, o núcleo interage com um campo externo  $\vec{B}_0$  através de um termo de energia descrito pelo operador (denominado *hamiltoniano*) dado por  $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ . Escolhendo a direção  $z$  como paralela a  $\vec{B}_0$  e usando o resultado IV.10, podemos reescrever tal operador como  $H_B = -\gamma \mathbf{I}_z B_0$ ; seus autovalores determinam as energias dos estados nucleares dadas por  $E_m = -m\gamma\hbar B_0 = -m\hbar\omega_L$ , sendo o parâmetro  $\omega_L = \gamma B_0$  denominado *freqüência de Larmor*. Assim, na presença de um campo externo, a energia do núcleo passa depender de sua orientação (caracterizada pelo número quântico  $m$  que especifica a projeção  $z$  do spin nuclear) com respeito à direção daquele campo.

Esse comportamento, denominado *efeito Zeeman*, constitui a base do fenômeno de ressonância magnética: devido à existência de níveis de energia discretos separados por um *quantum* de energia igual a  $\hbar\omega_L$ , é possível observar transições de spin nuclear entre tais níveis através da excitação dos núcleos por uma radiação com freqüência igual a  $\omega_L$ . Com campos magnéticos da ordem de 1 T, tal freqüência fica na faixa das ondas de rádio (da ordem de MHz), utilizando-se assim campos de radiofreqüência na excitação dos spins nucleares. Fenômeno totalmente análogo ocorre para os momentos de dipolo magnético *atômicos*: se um átomo possui momento angular total diferente de zero (normalmente como resultado da existência de elétrons desemparelhados), sob aplicação de um campo magnético externo é possível produzir níveis discretos de energia dependentes da orientação daquele momento angular. Transições eletrônicas podem ser então observadas por meio de uma radiação com freqüência correspondente à diferença de energia entre tais níveis, caracterizando o fenômeno de *ressonância paramagnética eletrônica* (RPE). As freqüências envolvidas na RPE ficam na faixa das microondas (da ordem de GHz) para campos magnéticos ordinários. A intensidade do efeito e a freqüência envolvida na RPE são bem maiores do que no caso da RMN devido à diferença em magnitude entre o magnéton de Bohr (para a RPE) e o magnéton nuclear (para a RMN) reportada anteriormente (Slichter 1990).

Os valores do momento dipolar magnético  $\mu$  são determinados, segundo a expressão IV.11, pelo fator giromagnético  $\gamma$  ou alternativamente por  $g_I$ . Esses parâmetros, que podem ser medidos através da interação do núcleo com campos magnéticos externos, são determinados pela forma exata

através da qual os núcleons acoplam seus momentos dipolares individuais para originar o momento de dipolo magnético total (ver equação IV.6). Assim, o seu conhecimento está intimamente relacionado à estrutura interna dos núcleos; portanto, é possível, em princípio, obter através do modelo de camadas informações sobre como se dá esse acoplamento e daí extrair previsões teóricas para os valores de  $\mu$ .

Segundo o modelo de camadas, aplicado no seu limite de extrema validade, os núcleons acoplam seus momentos angulares totais individuais constituindo pares com momento angular nulo. O spin nuclear é então dado pelo momento angular total do(s) núcleon(s) desemparelhado(s). Se tal esquema puder ser estendido aos acoplamentos dos momentos de dipolo magnético, então também o momento de dipolo magnético nuclear será dado pelo momento de dipolo magnético do(s) núcleon(s) desemparelhado(s). Chegamos assim a um resultado semelhante ao dado pela Tabela 2: em núcleos com  $Z$  e  $N$  pares  $\mu$  deve se anular; quando  $Z$  (ou  $N$ ) é par e  $N$  (ou  $Z$ ) é ímpar, o momento de dipolo magnético deve ser determinado unicamente pelo nêutron (ou próton) desemparelhado; e quando  $N$  e  $Z$  são pares  $\mu$  deve ser dado pela composição dos momentos dipolares magnéticos do próton e do nêutron desemparelhados.

A primeira dessas conclusões é verdadeira: todos os núcleos com  $Z$  e  $N$  pares possuem  $I = 0$  e também  $\mu = 0$ . Portanto, esses núcleos não sofrem qualquer interação magnética com campos externos e não podem ser observados em experimentos que envolvam tais interações, como por exemplo um experimento de RMN. Para os núcleos com  $A$  ímpar o modelo de camadas tem uma previsão simples de ser calculada (Krane 1988, Enge 1972); o momento de dipolo magnético devido ao núcleon desemparelhado é dado por:

$$(IV.13) \quad \vec{\mu} = (\mu_N / \hbar)(g_l \vec{l} + g_s \vec{s}) = (\mu_N / \hbar) \left( \frac{g_l \langle \vec{l} \cdot \vec{j} \rangle}{j(j+1)\hbar^2} + \frac{g_s \langle \vec{s} \cdot \vec{j} \rangle}{j(j+1)\hbar^2} \right) \vec{j}$$

Nessa expressão, os momentos angulares  $\vec{j}$ ,  $\vec{l}$  e  $\vec{s}$  e os fatores  $g_l$  e  $g_s$  referem-se ao núcleon desemparelhado e a última parte da igualdade provém do Teorema da Projeção. Os valores esperados de  $\langle \vec{l} \cdot \vec{j} \rangle$  e  $\langle \vec{s} \cdot \vec{j} \rangle$  podem ser escritos em função dos números quânticos  $j$ ,  $l$  e  $s$  que caracterizam o estado do núcleon em questão ( $s = 1/2$  e  $j = l \pm 1/2$ ), lembrando que  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ,  $\langle \vec{j} \cdot \vec{j} \rangle = j(j+1)\hbar^2$ ,  $\langle \vec{s} \cdot \vec{s} \rangle = s(s+1)\hbar^2$  e  $\langle \vec{l} \cdot \vec{l} \rangle = l(l+1)\hbar^2$  (Krane 1988). Com isso, é possível determinar o valor de  $\mu$  em função de  $j$ . As previsões teóricas assim obtidas geram curvas denominadas *linhas de Schmidt*, em homenagem ao pesquisador que primeiro enunciou tais

resultados (Schmidt 1937). Nesse caso o modelo de camadas não atinge um sucesso tão marcante quanto no caso das previsões acerca do spin nuclear. A concordância com os resultados experimentais é pobre, restando como consolo o fato de os momentos dipolares encontrados experimentalmente estarem compreendidos dentro do intervalo definido pelas duas possibilidades de valores de  $l$  para cada  $j$ .

Há várias razões que podem explicar esse comportamento. A primeira e mais evidente é que as suposições do modelo de camadas não funcionam tão bem no que diz respeito aos acoplamentos que levam ao momento de dipolo magnético resultante. As idéias de um potencial esfericamente simétrico e de um modelo de partículas independentes, em que todas as propriedades são devidas unicamente aos núcleons desemparelhados, devem ser modificadas de modo a incluir possíveis deformações na forma nuclear e contribuições ao momento de dipolo magnético resultante provenientes de movimentos de vibração e rotação do *caroço* nuclear anteriormente desconsiderado no modelo de camadas. As previsões baseadas nesse *modelo coletivo* para o núcleo (que leva em consideração não só as propriedades dos núcleons de valência mas também do caroço nuclear) alcançam resultados bem mais satisfatórios no que diz respeito ao momento de dipolo magnético (Krane 1988). Um outro ponto que deve ser ressaltado, e que certamente contribui para as discrepâncias entre as linhas de Schmidt e os valores experimentais de  $\mu$ , é que os fatores  $g$  utilizados na equação IV.13 não são obrigatoriamente iguais aos valores listados anteriormente para os núcleons livres. Existem fortes evidências experimentais de que a interação entre os núcleons dentro do núcleo produz modificações importantes nos momentos dipolares individuais de cada núcleon, e portanto nos seus fatores  $g$  orbital e de spin, levando a um resultado diferente do que seria obtido a partir da equação IV.13 com os valores de  $g$  para os núcleons livres (Krane 1988, Enge 1972).

## V - Momento de Quadrupolo Elétrico:

Além de interagir com campos magnéticos externos, através do momento de dipolo magnético definido na seção anterior, os núcleos também experimentam interações eletrostáticas, através de seus *momentos multipolares elétricos*. Os núcleos possuem carga elétrica igual a  $Ze$  e assim são responsáveis pela criação de um forte campo elétrico nas suas vizinhanças. Esse campo é o responsável pela interação com os elétrons no próprio átomo e com os núcleos e elétrons de átomos vizinhos, dando origem à estrutura do material em questão. Em uma estrutura em equilíbrio eletrostático, os campos elétricos internos devem se anular nas posições dos núcleos, de modo que a

interação eletrostática entre um núcleo e o ambiente que o cerca deverá se dar através da interação entre os momentos multipolares de ordem superior e as derivadas do campo elétrico, como veremos a seguir.

Para introduzirmos esses momentos multipolares elétricos, consideremos inicialmente uma distribuição de cargas descrita pela função densidade de carga  $\rho(\vec{r}')$ , onde tomamos o centro de massa (coincidente com o centro de carga) da distribuição como origem. Se tal distribuição é colocada em uma região onde existe um potencial elétrico  $V(\vec{r}')$ , a energia de interação eletrostática entre a distribuição e o potencial será (Reitz et al 1982):

$$(V.1) \quad W = \int \rho(\vec{r}')V(\vec{r}')d^3r'$$

sendo a integral estendida a todo o volume da distribuição.

Se considerarmos que o potencial varia de maneira suave dentro da região de integração, podemos fazer uma expansão da função  $V(\vec{r}')$  em torno da origem. Isso corresponde a avaliar de maneira separada os efeitos dos diferentes momentos multipolares da distribuição, cada um possuindo em geral um efeito progressivamente menos importante, como veremos a seguir. Para o estudo da interação eletrostática nuclear, esta expansão trará ainda a vantagem de explicitar a parte de  $W$  que depende da orientação do núcleo e que, portanto, interfere na configuração nuclear na presença de campos externos. Assim, temos (Reitz et al 1982):

$$(V.2) \quad W = \int d^3r' \rho(\vec{r}') \left[ V_0 + \sum_j \left( \frac{\partial V}{\partial x'_j} \right)_0 x'_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x'_j \partial x'_k} \right)_0 x'_j x'_k + \dots \right]$$

onde as somas se estendem às coordenadas cartesianas ( $x'_1 = x'$ ,  $x'_2 = y'$  e  $x'_3 = z'$ ) e o subscrito 0 indica quantidades avaliadas na origem.

O primeiro termo nessa expansão representa a energia de interação do núcleo tomado, como uma carga pontual, com o potencial externo na origem. Este é o chamado termo de *monopolo elétrico*, relacionado diretamente com a carga elétrica nuclear, porém independente da orientação, forma ou tamanho do núcleo. Podemos sempre ignorar esse termo constante se estamos interessados na parte de  $W$  que tem influência sobre a orientação nuclear.

O segundo termo representa a interação do momento de *dipolo elétrico* nuclear com o campo elétrico externo (negativo do gradiente de potencial). O momento de dipolo elétrico é definido pela seguinte expressão:

$$(V.3) \quad \vec{p} = \int \vec{r}' \rho(\vec{r}') d^3r'$$

Quando consideramos o núcleo em seu estado fundamental, uma propriedade nuclear básica é a simetria da distribuição de carga (e também de massa) em relação à origem (coincidente com o centro de massa do núcleo). Tal fato decorre, do ponto de vista quântico, do fato de que a função de onda  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_A)$  que descreve coletivamente os  $A$  núcleons presente no núcleo deve possuir *paridade definida* (Krane 1988, Enge 1972). Ou seja, ela deve ser uma função par ou ímpar por inversão na posição de qualquer núcleon em relação à origem. Isso significa então que as probabilidades dos núcleons serem encontrados em uma dada posição  $\vec{r}'$  e portanto a densidade de carga  $\rho(\vec{r}')$  também devem ser simétricas em relação à origem. Daí decorre que as três integrais envolvidas em V.3 se anulam, já que envolvem um produto de uma função ímpar por uma função par de  $x'_j$  ( $j = 1, 2$  ou  $3$ ) integrado em um intervalo simétrico em relação à origem. Podemos resumir esse resultado através das equações:

$$\begin{aligned}
 & \Psi(-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots, -\vec{r}_A) = \pm \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_A) \\
 \text{(V.4)} \quad & \Rightarrow |\Psi(-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots, -\vec{r}_A)|^2 = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_A)|^2 \Rightarrow \rho(-\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \\
 & \Rightarrow p_j = \iiint x'_j \rho(x', y', z') dx' dy' dz' = 0
 \end{aligned}$$

O mesmo argumento serve para todos os múltiplos elétricos de ordem ímpar, de modo que, ao truncar a expansão V.2 no termo de segunda ordem (quadrupolo), cometemos um erro que é da ordem do termo de quarta ordem (hexadecapolo), já que o octupolo nuclear também é sempre nulo no estado fundamental. É interessante notar que acontece fato análogo para os múltiplos magnéticos, só que com as paridades invertidas; ou seja, no caso magnético, são os múltiplos de ordem par que se anulam em estados nucleares de paridade definida, de modo que o momento de dipolo magnético é diferente de zero, mas o momento de quadrupolo magnético é nulo, e assim sucessivamente (Cohen-Tannoudji et al 1977, Krane 1988).

Dessa forma, o primeiro termo não nulo em V.2 é o termo de *quadrupolo elétrico*. É interessante introduzirmos neste ponto as seguintes definições:

$$\text{(V.5)} \quad Q_{jk} = \int (3x'_j x'_k - r'^2 \delta_{jk}) \rho(\vec{r}') d^3 r'$$

$$\text{(V.6)} \quad V_{jk} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0$$

sendo  $Q_{jk}$  e  $V_{jk}$  as componentes cartesianas do *tensor momento de quadrupolo elétrico*  $\tilde{Q}$  e do *tensor gradiente de campo elétrico*  $\tilde{V}$ , respectivamente. Com isso, o termo de segunda ordem da equação V.2 pode ser reescrito na forma:

$$(V.7) \quad W_2 = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk} + \frac{1}{6} (\nabla^2 V)_0 \int r'^2 \rho(\vec{r}') d^3 r'$$

O primeiro termo dessa expressão representa a parte da interação quadrupolar dependente da orientação nuclear. O segundo termo é uma constante para cada núcleo, relacionada ao valor médio do raio nuclear e à derivada segunda do potencial elétrico na origem. A quantidade  $(\nabla^2 V)_0$  representa o *operador laplaciano* aplicado ao potencial  $V(\vec{r}')$  e avaliado na origem, ou seja,  $(\nabla^2 V)_0 = \sum_{jk} V_{jk}$ . Pela equação de Poisson (Reitz et al 1982) temos  $(\nabla^2 V)_0 = \rho_{ext}(0)$ , sendo  $\rho_{ext}(0)$  a densidade de cargas externas (que produz o potencial  $V(\vec{r}')$ ) na origem. Em geral, a densidade de cargas externas dentro do núcleo é nula, a não ser para elétrons do tipo  $s$ , que possuem probabilidade não nula de serem encontrados no núcleo (Eisberg e Resnick 1979). Em qualquer caso, o segundo termo de V.7 é uma constante, podendo sempre ser ignorado no que diz respeito aos efeitos quadrupolares que interferem na orientação nuclear, o que nos permite interpretar  $V(\vec{r}')$  como sendo somente devido à interação com cargas externas. Existem situações, entretanto, em que o último termo de V.7 desempenha um papel importante, como por exemplo na determinação das energias das transições nucleares observadas no *efeito Mössbauer* (Slichter 1990, Eisberg e Resnick 1979).

Podemos assim escrever para o termo de interação quadrupolar:

$$(V.8) \quad W_Q = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk}$$

Os tensores  $\tilde{Q}$  e  $\tilde{V}$  são ambos *simétricos* (ou seja  $Q_{jk} = Q_{kj}$  e  $V_{jk} = V_{kj}$ ), como se pode observar em V.5 e V.6. Além disso, ambos possuem *traço nulo*, ou seja  $\sum_j Q_{jj} = \sum_j V_{jj} = 0$ . Para  $\tilde{Q}$  isso pode ser verificado diretamente da definição V.5, notando que isso é resultado direto da introdução do termo proporcional a  $r'^2$ . Para  $\tilde{V}$  a ausência de traço decorre da aplicação da equação de Laplace (Reitz et al 1982)  $(\nabla^2 V)_0 = 0$ , válida dentro da suposição delineada acima de que  $V(\vec{r}')$  seja devido somente a cargas exteriores ao núcleo. Como veremos brevemente a seguir e como se encontra descrito em textos mais aprofundados sobre o assunto, o fato da interação



quadrupolar se dar entre dois tensores de segunda ordem, simétricos e de traço nulo é fundamental para o cálculo dos seus efeitos sobre um experimento envolvendo a aplicação de campos externos (Slichter 1990, Abragam 1986, Cohen e Reif 1957).

Antes de prosseguir na discussão sobre o momento de quadrupolo elétrico nuclear, é interessante examinar a ordem de grandeza dos sucessivos termos na expansão de  $V(\vec{r}')$  (Cohen e Reif 1957). Para o termo de ordem zero, temos  $V_0 \sim e/r_e$  (omitindo o fator  $1/4\pi\epsilon_0$  que deveria aparecer em tal expressão escrita em unidades do SI), onde  $r_e$  é uma dimensão atômica típica, em torno de  $10^{-8}$  cm. Assim, o termo de mais baixa ordem em V.2 é a energia eletrostática  $W_0 \sim ZeV_0 \sim 14\text{eV}$ , correspondendo a uma frequência em torno de  $10^{15}$  Hz, portanto na região da radiação ultravioleta. O próximo termo não nulo é o quadrupolar:

$$(V.9) \quad W_Q = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \sim Ze r_n^2 \left( \frac{e}{r_e^3} \right) = W_0 \left( \frac{r_n}{r_e} \right)^2$$

onde  $r_n \sim 10^{-12}$  cm é o raio médio nuclear. Assim, o termo quadrupolar é da ordem de  $10^{-8}$  vezes a energia eletrostática, correspondendo portanto a uma frequência da ordem de  $10^7$  Hz (radiofrequência), que é comparável à interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e campos magnéticos externos ordinários (da ordem de alguns Tesla). Analogamente, o termo hexadecapolar é menor que o termo quadrupolar por um fator da ordem de  $(r_n/r_e)^2 \sim 10^{-8}$ , o que justifica a truncagem da expansão V.2 no termo de ordem 2.

Voltemos agora nossa atenção para a interpretação do significado físico do momento de quadrupolo elétrico nuclear. A definição V.5 mostra que as componentes  $Q_{jk}$  se anulam todas para uma distribuição de cargas esfericamente simétrica (ou seja, quando  $\rho(\vec{r}') = \rho(r')$ ). Isso pode ser obtido notando que, para  $j \neq k$ , as integrais envolvem produtos de duas coordenadas cartesianas diferentes ( $x'y'$ ,  $y'z'$  e  $z'x'$ ) integrados em uma região simétrica em torno da origem, o que leva a um resultado nulo. Para  $j = k$ , temos três integrais envolvendo  $x'^2$ ,  $y'^2$  e  $z'^2$  que se somam anulando a integral de  $r'^2$ . Quando a função  $\rho(\vec{r}')$  não possui simetria esférica, a expressão V.4 indica que as componentes  $Q_{jk}$  irão medir o quanto a distribuição se desvia de uma forma esférica. Assim, se a distribuição for alongada em relação a um dado eixo (digamos, o eixo  $x'$ ), então as componentes  $Q_{jk}$  ao longo de tal eixo possuirão valores positivos altos. A integral envolvendo  $x'^2$ , por exemplo, terá maior valor absoluto que a integral de  $r'^2$ , produzindo um alto  $Q_{x'x'}$ . O que conta portanto na determinação de  $\tilde{Q}$  são os valores quadráticos médios das coordenadas cartesianas,

“ponderados” pela função densidade de carga. Para uma distribuição esférica os valores médios de  $x'^2$ ,  $y'^2$  e  $z'^2$  são todos iguais a  $r'^2/3$ , levando como vimos à anulação de todas as componentes de  $\tilde{Q}$ .

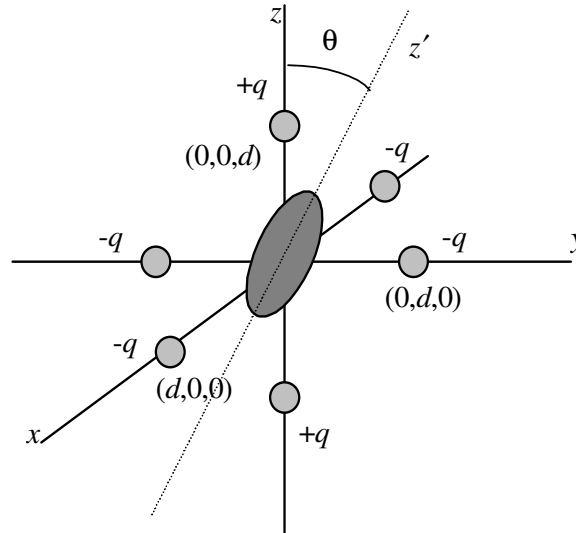
O tensor  $\tilde{Q}$  possui, como qualquer tensor cartesiano de segunda ordem, nove componentes. Entretanto, como ele é simétrico, três dessas são iguais aos pares, levando a seis componentes diferentes. Além disso, a partir da relação proveniente da ausência de traço, uma das componentes diagonais pode ser escrita em termos das demais, redundando em *cinco* componentes independentes (este fato é característico de todos os tensores de segunda ordem simétricos sem traço). É sempre possível localizar um sistema de eixos coordenados onde o tensor  $\tilde{Q}$  seja diagonal; este é o chamado *sistema de eixos principais* de  $\tilde{Q}$ ; o processo matemático para localizar tal sistema consiste em diagonalizar a matriz constituída pelos elementos  $Q_{jk}$  (Cohen-Tannoudji et al 1977). Nesse sistema o tensor  $\tilde{Q}$  possui apenas três componentes, duas das quais são independentes, denominadas *componentes principais do tensor momento de quadrupolo elétrico*.

O exemplo mais comum de distribuição de cargas elétricas possuindo momento de quadrupolo elétrico diferente de zero é o de uma distribuição de cargas com simetria cilíndrica, como a mostrada na Figura 9. Nesse caso, escolhendo o eixo  $z'$  como eixo de simetria, teremos as coordenadas  $x'$  e  $y'$  totalmente equivalentes, sendo a distribuição invariante sob rotações em torno de  $z'$ . As componentes que envolvem  $x'$  ou  $y'$  se anulam sempre devido à simetria da distribuição em torno do eixo  $z'$ , o que pode ser visto calculando as integrais envolvidas em V.2 utilizando coordenadas cilíndricas. Assim, o sistema de coordenadas com o eixo  $z'$  coincidente com o eixo de simetria da distribuição é o sistema de eixos principais de  $\tilde{Q}$ . Por outro lado as componentes  $x'x'$  e  $y'y'$  são iguais, e, em virtude da ausência de traço, teremos  $Q_{x'x'} = Q_{y'y'} = -(1/2)Q_{z'z'}$ . Assim, todas as componentes de  $\tilde{Q}$  estão relacionadas a apenas um parâmetro:

$$(V.10) \quad Q_{z'z'} = \int (3z'^2 - r'^2)\rho(\vec{r}')d^3r'$$

A imagem de uma distribuição de cargas com simetria cilíndrica reflete de maneira bastante adequada a visão semi-clássica de um núcleo atômico. Conforme discutimos amplamente nas seções anteriores, os núcleos atômicos possuem momento angular total bem definido no seu estado fundamental, o qual não é afetado por interações com os campos eletromagnéticos usualmente presentes. Assim, do ponto de vista semi-clássico, estamos tratando de um sistema em que o momento angular total é uma constante do movimento; a distribuição de cargas gira então

rapidamente em torno do eixo definido pelo spin nuclear e qualquer interação entre essa distribuição e campos eletromagnéticos externos dar-se-á através de uma média temporal que apresentará simetria axial (ou seja, cilíndrica) em torno de tal eixo.



**Figura 9:** Interação eletrostática entre uma distribuição de cargas e um gradiente de campo elétrico produzido por cargas pontuais dispostas simetricamente em torno da origem. O parâmetro  $q$  representa o módulo das cargas elétricas e  $d$  representa a distância entre essas cargas e a origem, conforme indicado.

Nessas condições, o momento de quadrupolo elétrico nuclear será especificado, como vimos acima, pela componente  $Q_{z'z'}$  do tensor momento de quadrupolo elétrico, medida em relação ao eixo definido pelo spin nuclear. É usual neste ponto introduzir a definição da quantidade  $Q = (1/e)Q_{z'z'}$ , denominada “o momento de quadrupolo elétrico nuclear”. Tal parâmetro possui dimensão de área e é normalmente expresso em *barns* ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ , portanto da ordem da quadrado do raio nuclear médio). O valor de  $Q$  fornece informações a respeito da forma da distribuição. O caso em que  $Q = 0$  corresponde à forma esférica, como já descrito. Quando  $Q > 0$  temos uma distribuição alongada em relação ao eixo  $z'$ , com o valor médio de  $z'^2$  excedendo  $r'^2/3$ , como o objeto ilustrado na Figura 9 (forma denominada *prolata*). Quando  $Q < 0$  trata-se de uma distribuição achatada no plano perpendicular a  $z'$ , em uma forma denominada *oblata*. Obviamente quanto maior o valor absoluto de  $Q$  mais a forma nuclear se desvia da forma esférica.

Uma distribuição de cargas elétricas não esférica interage com gradientes de campo elétrico através do termo de energia  $W_Q$  ( expressão V.8). Nessa expressão a energia de interação

eletrostática é calculada através da soma dos produtos das respectivas componentes dos tensores  $\tilde{Q}$  e  $\tilde{V}$ , em uma operação denominada *contração* dos dois tensores. Podemos sempre fazer uso das simetrias existentes no problema e escrever a energia de interação em função das componentes principais de  $\tilde{Q}$  e  $\tilde{V}$ , definidas em relação aos sistemas de eixos principais de cada um desses dois tensores. Entretanto, esses dois sistemas em geral não coincidem espacialmente, de modo que a energia de interação passa a ter uma dependência em relação à orientação espacial da distribuição na presença do gradiente de campo elétrico externo. No caso da interação quadrupolar envolvendo um núcleo atômico em um material sólido, por exemplo, o sistema de eixos principais de  $\tilde{V}$  encontra-se em geral fixo em relação aos eixos cristalinos do material, enquanto que o sistema de eixos principais de  $\tilde{Q}$  é definido a partir da direção do spin nuclear. A energia  $W_Q$  pode ser calculada usando a expressão V.8; para a distribuição mostrada na Figura 9, que poderia representar um núcleo atômico (portanto possuindo densidade de carga elétrica positiva) em um sítio cercado por íons da maneira indicada, tal cálculo leva a:

$$(V.11) \quad W_Q = \frac{eQq}{d^3} (3\cos^2 \theta - 1)$$

Nessa expressão o termo  $q/d^3$  provém da componente  $zz$  do tensor gradiente de campo elétrico na origem provocado pelas cargas elétricas pontuais mostradas, sendo tal componente medida em relação ao sistema de eixos mostrado na figura, que é o sistema de eixos principais de  $\tilde{V}$ . O ângulo  $\theta$  corresponde ao ângulo entre o eixo  $z'$  definido pelo eixo de simetria da distribuição (o que seria a direção do spin nuclear para o caso da interação envolvendo um núcleo atômico) e o eixo  $z$  fixo no espaço. A expressão V.11 indica que a interação quadrupolar elétrica favorece, no caso em que a distribuição possui  $Q$  positivo, a situação em que o ângulo  $\theta$  se aproxima de  $90^\circ$ . Portanto, quando a distribuição se situa no plano  $xy$  da figura, o que é facilmente compreensível se pensarmos na atração entre a carga positiva da distribuição e as cargas negativas localizadas em tal plano. Situação similar ocorre se a distribuição possuir a forma oblata (com  $Q$  negativo), quando a posição energeticamente mais favorável é aquela em que  $\theta$  é próximo a zero, assim, novamente, quando a distribuição está mais concentrada no plano  $xy$ , próximo às cargas negativas (vale lembrar que a distribuição oblata tem forma *achatada*, como uma pílula, enquanto que a prolata tem forma *alongada*, como um charuto, em relação ao eixo de simetria). Esse exemplo mostra de maneira bastante clara como o termo quadrupolar envolvido na energia de interação V.2 traz em si a dependência em relação à orientação espacial dos núcleos atômicos, no caso em que estes possuem forma não-esférica.

Podemos agora estender a descrição do momento de quadrupolo elétrico nuclear ao domínio quântico, introduzindo para isso os operadores quânticos correspondentes às variáveis de posição utilizadas na definição V.5. Isso significa que a função  $\rho(\vec{r}')$ , que mede a densidade de carga elétrica da distribuição em questão, deverá ser “discretizada”, sendo escrita como a soma das contribuições dos  $Z$  prótons existentes no núcleo, cada um especificado por um operador vetorial de posição dado por  $\vec{r}_k$ . Com isso, o tensor momento de quadrupolo elétrico deverá ser reescrito como um operador tensorial de segunda ordem  $\tilde{Q}$ , com componentes dadas por (Slichter 1990):

$$(V.12) \quad Q_{\alpha\beta} = e \sum_{k=1}^Z (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2)$$

(Passaremos a adotar  $\alpha$  e  $\beta$  como índices para designar as coordenadas cartesianas, reservando o índice  $k$  para indicar a soma sobre os prótons.)

Paralelamente, o tensor gradiente de campo elétrico deveria ser substituído, na determinação quântica da energia de interação quadrupolar, pelo operador quântico correspondente, atuando nas coordenadas dos elétrons e dos outros íons responsáveis pela criação do gradiente de campo elétrico. Do ponto de vista dos estados nucleares, especificados por  $|I, m, \eta\rangle$  como visto na seção anterior, podemos tratar tensor  $\tilde{V}$  de maneira clássica, tendo em mente entretanto que as componentes utilizadas na verdade correspondem aos valores esperados dos respectivos operadores para um dado estado (normalmente o estado fundamental) dos elétrons e/ou íons responsáveis pela criação de  $\tilde{V}$  (Abragam 1986, Slichter 1990).

O operador  $\tilde{Q}$  assim definido poderá ser utilizado para o cálculo dos elementos de matriz do operador associado à energia de interação quadrupolar, denominado *operador hamiltoniano*. De maneira inteiramente análoga ao caso do operador momento dipolo magnético descrito anteriormente, faz-se necessário o cálculo dos elementos de matriz do operador  $\tilde{Q}$  dentro do subespaço definido por  $|I, m, \eta\rangle$ , com  $I$  e  $\eta$  fixos (estamos sempre supondo que as interações envolvidas não são capazes de perturbar o estado fundamental do núcleo atômico) e  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ . A determinação dos elementos de matriz de  $\tilde{Q}$  do tipo  $\langle I, m, \eta | Q_{\alpha\beta} | I, m', \eta \rangle$  pode ser efetuada mais uma vez através do uso do Teorema de Wigner-Eckart (Slichter 1990), aplicado aos tensores cartesianos de segunda ordem. Considerando que estamos tratando de um sistema com momento angular total constante, o Teorema de Wigner-Eckart afirma que tais elementos de matriz são diretamente proporcionais a um operador similar na forma ao operador  $\tilde{Q}$ , mas construído a

partir das componentes cartesianas do operador momento angular total  $\vec{\mathbf{I}}$ . Isso é decorrência do fato de que os elementos de matriz de todos os operadores de segunda ordem simétricos e com traço nulo dentro sub-espço considerado trazem em si uma dependência geométrica comum, que está diretamente relacionada aos números quânticos  $m$  e  $m'$ , a qual é descrita através dos chamados *coeficientes de Clebsch-Gordan* (Cohen-Tannoudji et al 1977, Slichter 1990). Assim, se construirmos um operador tensorial simétrico e com traço nulo de maneira análoga à construção de  $\tilde{\mathcal{Q}}$  utilizando as componentes  $\vec{\mathbf{I}}$ , teremos uma forma simples de avaliar os elementos de matriz  $\langle I, m, \eta | \mathcal{Q}_{\alpha\beta} | I, m', \eta \rangle$ , já que a atuação do operador  $\vec{\mathbf{I}}$  dentro do sub-espço  $|I, m, \eta\rangle$ , com  $I$  e  $\eta$  fixos, é bem conhecida.

A “receita” então para acharmos os elementos de matriz procurados consiste em reescrever as componentes do operador  $\tilde{\mathcal{Q}}$  (na verdade as restrições das componentes de tal operador dentro do sub-espço em questão) utilizando as substituições  $x_k \rightarrow \mathbf{I}_x$ ,  $y_k \rightarrow \mathbf{I}_y$  e  $z_k \rightarrow \mathbf{I}_z$ , sendo que tais componentes se referem ao operador de momento angular total do núcleo no seu estado fundamental. Um cuidado especial deve ser tomado nos termos que envolvem produtos de dois operadores diferentes, porque em geral os operadores de momento angular não comutam, ou seja, a ordem no produto é fundamental. Assim, é necessário “simetrizar” tais produtos, utilizando substituições do tipo  $\mathbf{x}_k \mathbf{y}_k \rightarrow 1/2(\mathbf{I}_x \mathbf{I}_y + \mathbf{I}_y \mathbf{I}_x)$ . Com isso, os elementos de matriz do operador  $\tilde{\mathcal{Q}}$  dentro do sub-espço  $|I, m, \eta\rangle$ , com  $I$  e  $\eta$  fixos, podem ser escritos na seguinte forma (Slichter 1990):

$$(V.13) \quad \langle I, m, \eta | \mathcal{Q}_{\alpha\beta} | I, m', \eta \rangle = \Omega \langle I, m | \frac{3}{2} (\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}^2 | I, m' \rangle$$

A constante  $\Omega$  pode ser determinada avaliando-se a expressão acima em um estado definido, o qual é escolhido, utilizando a mesma convenção do caso do momento de dipolo magnético, como sendo o estado onde o momento angular possui maior projeção sobre o eixo  $z$  ( $m = I$ ):

$$(V.14) \quad \langle I, I | \mathcal{Q}_{33} | I, I \rangle = \Omega \langle I, I | 3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2 | I, I \rangle = \Omega \hbar^2 I(2I - 1) \Rightarrow \Omega = \frac{\langle I, I | \mathcal{Q}_{33} | I, I \rangle}{I(2I - 1)\hbar^2}$$

Em tal cálculo foi utilizado o fato de que os auto-valores do operador  $\mathbf{I}^2$  são iguais a  $I(I+1)\hbar^2$  e do operador  $\mathbf{I}_z$  são da forma  $m\hbar$  (no presente caso,  $m = I$ ). A quantidade  $\langle I, I | \mathcal{Q}_{33} | I, I \rangle$  mede o valor esperado da componente  $\mathcal{Q}_{zz}$  no estado em que o momento angular está o mais próximo possível do eixo  $z$ . Tal valor esperado pode ser identificado com a expressão semi-clássica para a componente  $\mathcal{Q}_{z'z'}$  dada em V.10, medida em relação a um eixo coincidente com o

spin nuclear. Como na descrição quântica o “alinhamento” do momento angular com qualquer eixo é sempre parcial (Cohen-Tannoudji et al 1977), o caso que mais se aproxima da visão semi-clássica anteriormente descrita é exatamente aquele onde  $m$  é máximo. Podemos assim escrever  $eQ = \langle I, I | \mathcal{Q}_{33} | I, I \rangle$ , sendo essa a definição formal do *momento de quadrupolo elétrico nuclear*  $Q$ . Com isso as componentes do operador  $\tilde{\mathcal{Q}}$  passam a ser escritas:, dentro do sub-espaço definido caracterizado por  $I$  constante, como:

$$(V.15) \quad \mathcal{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[ \frac{3}{2} (\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}^2 \right]$$

Mais uma vez, todas as componentes de  $\tilde{\mathcal{Q}}$  são relacionadas a uma única quantidade escalar. É interessante notar a analogia entre tal resultado e aquele estabelecido para o momento de dipolo magnético nuclear: em ambos os casos relacionamos os operadores em consideração a outros operadores, dependentes do spin total do núcleo, e a um parâmetro característico de cada núcleo. Em tais procedimentos, foi fundamental a suposição de que o núcleo se encontrava no seu estado fundamental, com momento angular total bem definido, de modo que fosse possível aplicar o Teorema de Wigner-Eckart e relacionar os operadores em questão às componentes do operador de momento angular total.

A expressão V.15 não pode ser obviamente aplicada nos casos em que  $I$  é igual a 0 ou 1/2, pois nesse caso o denominador se anula. De fato, a equação V.14 indica que nesse caso teremos um valor nulo para  $\langle I, I | \mathcal{Q}_{33} | I, I \rangle$  (e portanto para  $Q$ ). De uma maneira mais geral, podemos dizer que todas as componentes de  $\tilde{\mathcal{Q}}$  são nulas quando  $I = 0$  ou 1/2. Tal fato representa uma propriedade fundamental dos núcleos atômicos: *apenas os núcleos que possuem  $I \geq 1$  apresentam momento de quadrupolo elétrico diferente de zero* e portanto possuem forma diferente da esférica. Esse fato é decorrente das propriedades geométricas dos coeficientes de Clebsch-Gordan (Cohen-Tannoudji et al 1977), que restringem quais momentos multipolares um dado sistema pode possuir, de acordo com seu momento angular total. Assim, para um sistema com momento angular total caracterizado por um número quântico  $L$ , apenas os momentos multipolares eletromagnéticos de ordem menor ou igual a  $2L$  serão diferentes de zero (Cohen-Tannoudji et al 1977). Esse fato, aliado às propriedades de anulação de todos os momentos multipolares elétricos de ordem ímpar e de todos os momentos multipolares magnéticos de ordem par (devido à simetria da função de onda nuclear; veja as equações V.4) permite uma série de conclusões a respeito dos momentos eletromagnéticos dos núcleos atômicos. Assim, para os núcleos com  $I = 0$  apenas o momento de monopolo elétrico (carga total) é diferente de zero; os núcleos com  $I = 1/2$  possuem adicionalmente momento de dipolo

magnético; os núcleos com  $I = 1$  possuem também momento de quadrupolo elétrico, e assim sucessivamente.

Mais uma vez podemos dar uma interpretação semi-clássica a tal resultado, notando que os núcleos com spin 0 ou  $1/2$  não apresentam distribuição de carga dependente da orientação nuclear e, por isso, interagem com campos externos através de uma distribuição que, na média, é esfericamente simétrica. Para  $I = 0$ , esse resultado é decorrente de não haver nenhuma orientação preferencial no espaço para o núcleo, de forma que qualquer interação entre o núcleo e os campos eletromagnéticos externos dar-se-á através de uma média de todas as orientações espaciais possíveis do núcleo, o que resulta em uma “aparência” esférica. Quando  $I = 1/2$ , há duas possíveis orientações nucleares (correspondentes a  $m = \pm 1/2$ ), mas ambas só diferem por uma inversão na componente  $z$  do spin; lembrando da simetria da distribuição de carga em relação à origem (centro de massa) e da simetria cilíndrica que tal distribuição deve apresentar, fica fácil perceber que, mais uma vez, não haverá nenhuma dependência da distribuição de carga com a orientação nuclear, e a interação eletrostática com campos externos se dará através de uma distribuição, na média, esférica (Eisberg e Resnick 1979).

Os valores dos momentos de quadrupolo elétrico nucleares dos núcleos atômicos podem ser medidos a partir da interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons do átomo (a chamada *interação hiperfina*). Na Tabela 3, ao fim desta seção, apresentamos valores de  $Q$  para vários núclídeos com interesse para a RMN. Tais valores estão relacionados à estrutura interna dos núcleos e à forma como os prótons se distribuem dentro da matéria nuclear (já que são eles os responsáveis pela densidade de carga elétrica nuclear). Assim os modelos nucleares devem ser capazes de prever e/ou explicar os valores obtidos experimentalmente para  $Q$ . Qualitativamente podemos usar o modelo de camadas para entender o comportamento dos núcleos atômicos quanto ao momento de quadrupolo elétrico, mas os valores numéricos encontrados experimentalmente para  $Q$  em geral diferem muito do que seria previsto por tal modelo.

Segundo o modelo de camadas, apenas os núcleons localizados fora do caroço formado pelas camadas completamente preenchidas deverão contribuir para o valor resultante de  $Q$ . Isso decorre do fato de todos os níveis cheios fornecerem densidade de carga esfericamente simétrica, já que esta é relacionada à soma das densidades de probabilidades para todas as possíveis orientações espaciais dos núcleons dentro do nível em questão (analogamente aos elétrons em camadas cheias nos átomos) (Eisberg e Resnick 1979). Assim, se  $Z$  for igual a um número mágico o modelo de camadas prevê  $Q$  igual a zero. Se  $Z$  for igual a um número mágico mais um, o momento de quadrupolo elétrico será devido inteiramente ao próton adicional. Como se trata de uma carga em



movimento com momento angular parcialmente alinhado com o eixo  $z$ , teremos uma distribuição de carga com forma de anel em torno de tal eixo. Isso levará a um valor negativo para  $Q$ , por se tratar de uma concentração de carga mais próxima do plano perpendicular a  $z$ . Reciprocamente, se  $Z$  for igual a um número mágico menos um,  $Q$  será positivo pois trata-se agora de um “buraco” em movimento em torno do eixo  $z$ , produzindo uma densidade de carga positiva alongada em relação a tal eixo (Krane 1988, Eisberg e Resnick 1979). Além disso, no modelo de camadas os nêutrons desempenham papel pouco importante no que diz respeito à determinação do momento de quadrupolo elétrico resultante, por não possuírem carga elétrica. Assim, um núcleo em que os prótons preencham completamente uma camada deverá ter  $Q$  igual a zero, independente de haver ou não um nêutron desemparelhado.

Qualitativamente muitas dessas conclusões encontram razoável acerto quando comparadas a resultados experimentais, mas há vários pontos de desacordo, principalmente no que diz respeito aos valores numéricos de  $Q$ . Encontram-se experimentalmente diversos núcleos com valores de  $Q$  muito mais altos do que o modelo de camadas pode prever apenas a partir das contribuições de uns poucos núcleons fora das camadas cheias (Krane 1988). A questão da troca de sinal do momento de quadrupolo elétrico quando o número de núcleons passa por um número mágico é de fato verificada experimentalmente, mas isso ocorre independentemente de se tratar de um próton ou de um nêutron no estado de mais alta energia. Assim, na prática, tanto os nêutrons quanto os prótons contribuem para o momento de quadrupolo elétrico resultante do núcleo quando estão fora de uma camada totalmente cheia.

O insucesso do modelo de camadas relacionado aos valores experimentais dos momentos quadrupolares elétricos de diversos núcleos atômicos reside na impropriedade de algumas de suas hipóteses básicas que influenciam diretamente no cálculo de  $Q$ . Em primeiro lugar, é óbvio que para os núcleos com altos valores de  $Q$  a escolha de um potencial esfericamente simétrico já é de partida insatisfatória. Além disso, não é verdade que apenas os núcleons das camadas incompletas mais externas contribuem para  $Q$ . Na verdade, o caroço central pode apresentar deformações causadas pela sua interação com os núcleons exteriores, o que leva a uma importante contribuição para o valor resultante de  $Q$ . Assim, os núcleos podem possuir valores de  $Q$  bem mais altos do que seria de se esperar a partir de uns poucos núcleons externos, através da inclusão da contribuição do próprio caroço central. É assim também que podemos explicar a existência de momento quadrupolar elétrico para núcleos com um nêutron fora das camadas internas totalmente preenchidas, através da deformação do caroço central causada por aquele nêutron. Mais uma vez aqui, em analogia com o caso do momento de dipolo magnético, o modelo coletivo fornece explicações quantitativas

bastante satisfatórias para todos esses efeitos, levando em consideração não apenas o papel desempenhado pelos núcleons das camadas externas mas também os movimentos globais (rotacionais ou vibracionais) do caroço nuclear (Enge 1972, Krane 1988, Patel 1991).

Encerramos esta seção apresentando, na Tabela 3, informações a respeito de alguns núclídeos de interesse para a RMN. São listados, além da abundância natural de cada espécie, o spin nuclear, o momento de dipolo magnético e o momento de quadrupolo elétrico para os núclídeos em questão, de acordo com as definições apresentadas anteriormente ao longo deste texto. Maiores detalhes a respeito desses e de outros núclídeos podem ser obtidos nas *tabelas de núclídeos* encontradas em textos específicos de Física Nuclear (veja, por exemplo, Enge 1972).

**Tabela 3:** Propriedades de alguns núclídeos de interesse para a RMN. (Enge 1972).

<i>Nuclídeo</i>	<i>Abundância Natural</i> (%)	<i>I</i>	$\mu$ (em termos de $\mu_N$ )	$Q$ (barns)
$^1\text{H}$	99,99	1/2	2,7928	0
$^2\text{H}$	0,015	1	0,8574	0,003
$^3\text{He}$	0,0001	1/2	2,1276	0
$^6\text{Li}$	7,42	1	0,8220	-0,001
$^7\text{Li}$	92,58	3/2	3,2564	-0,040
$^{10}\text{B}$	19,78	3	1,8007	0,080
$^{11}\text{B}$	80,22	3/2	2,6885	0,040
$^{13}\text{C}$	1,11	1/2	0,7024	0
$^{14}\text{N}$	99,63	1	0,4036	0,01
$^{15}\text{N}$	0,37	1/2	0,2831	0
$^{17}\text{O}$	0,037	5/2	1,8937	-0,026
$^{19}\text{F}$	100	1/2	2,6287	0
$^{23}\text{Na}$	100	3/2	2,2176	0,110
$^{25}\text{Mg}$	10,13	5/2	0,8553	0,220
$^{27}\text{Al}$	100	5/2	3,6414	0,150
$^{29}\text{Si}$	4,70	1/2	0,5553	0
$^{31}\text{P}$	100	1/2	1,1317	0
$^{33}\text{S}$	0,76	3/2	0,6434	-0,055
$^{35}\text{Cl}$	75,53	3/2	0,8218	-0,079
$^{37}\text{Cl}$	24,47	3/2	0,6841	-0,062
$^{39}\text{K}$	93,10	3/2	0,3914	0,090
$^{51}\text{V}$	99,76	7/2	5,1480	0,270
$^{55}\text{Mn}$	100	5/2	3,4680	0,400
$^{57}\text{Fe}$	2,19	1/2	0,0905	0
$^{59}\text{Co}$	100	7/2	4,6490	0,400
$^{63}\text{Cu}$	69,09	3/2	2,2260	-0,180
$^{65}\text{Cu}$	30,91	3/2	2,3850	-0,190
$^{79}\text{Br}$	50,54	3/2	2,1060	0,310
$^{81}\text{Br}$	49,46	3/2	2,2700	0,260
$^{89}\text{Y}$	100	1/2	0,1373	0
$^{107}\text{Ag}$	51,82	1/2	0,1135	0
$^{109}\text{Ag}$	48,18	1/2	0,1305	0

<sup>127</sup> I	100	5/2	2,8080	-0,790
<sup>135</sup> Ba	6,59	3/2	0,8372	0,180
<sup>137</sup> Ba	11,32	3/2	0,9366	0,280
<sup>139</sup> La	99,91	7/2	2,7780	0,220
<sup>155</sup> Gd	14,73	3/2	0,2700	1,300
<sup>157</sup> Gd	15,68	3/2	0,3600	1,500
<sup>183</sup> W	14,40	1/2	0,1170	0
<sup>197</sup> Au	100	3/2	0,1449	0,580
<sup>207</sup> Pb	22,6	1/2	0,5895	0
<sup>209</sup> Bi	100	9/2	4,0800	-0,340

## VI - Conclusão:

O fenômeno de RMN caracteriza-se pela interação entre os núcleos atômicos e os campos eletromagnéticos existentes nas suas vizinhanças, alguns ocasionados por agentes externos e outros intrínsecos ao material analisado. Como descrevemos nas seções anteriores, podemos considerar o núcleo do ponto de vista externo como um objeto dotado de momento angular, momento de dipolo magnético e momento de quadrupolo elétrico. Esses são em geral os três parâmetros necessários para a descrição completa das interações entre um núcleo e o ambiente que o cerca em uma substância qualquer.

Tais interações são de fundamental importância em um experimento de RMN, pois são responsáveis pela estrutura final dos espectros obtidos, algumas delas provocando deslocamentos na frequência de ressonância, outras provocando apenas alargamento das linhas observadas. A partir de tais informações, é possível efetuar um estudo detalhado da estrutura e propriedades do material analisado, bem como extrair informações dinâmicas a respeito de tal material, através do estudo dos processos de relaxação envolvidos.

De um modo geral, a energia de interação de um sistema de núcleos submetidos a campos eletromagnéticos pode ser escrita como uma soma das diversas contribuições originadas pelas interações citadas acima. Normalmente utilizamos os chamados *operadores hamiltonianos* para representar quanticamente essas energias. Assim, o hamiltoniano que descreve a interação de um núcleo com os campos eletromagnéticos de origem interna e externa presentes em um material isolante não magnético pode ser escrito como (Slichter 1990):

$$(VI.1) \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_B + \mathbf{H}_{RF} + \mathbf{H}_{DQ} + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_Q + \mathbf{H}_J$$

Em tal expressão,  $\mathbf{H}_B$  representa a interação magnética do núcleo com o campo magnético estático e  $\mathbf{H}_{RF}$  descreve a interação com o campo de radiofrequência, ambos aplicados externamente. Tais termos são denominados *hamiltonianos externos*, pois dependem de parâmetros exteriores à amostra em questão, sob controle do operador. Esses dois termos representam os efeitos de maior magnitude em um experimento de RMN. O hamiltoniano  $\mathbf{H}_B$  determina a ocorrência dos níveis de energia magnética nuclear, enquanto que  $\mathbf{H}_{RF}$  atua como uma perturbação dependente do tempo causando as transições entre tais níveis de energia.

Os demais termos são chamados *hamiltonianos internos*, os quais descrevem as interações de cada núcleo com sua vizinhança:  $\mathbf{H}_{DQ}$  representa a interação do núcleo com os campos magnéticos originados pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, induzidos pela presença do campo externo (o que leva ao surgimento dos *deslocamentos químicos*);  $\mathbf{H}_D$  descreve a interação *dipolar* magnética entre o núcleo e outros núcleos atômicos presentes na amostra;  $\mathbf{H}_J$  descreve também uma interação entre os momentos de dipolo magnético nucleares, mas agora intermediada pela presença da nuvem eletrônica (efeito denominado *acoplamento J*); por fim,  $\mathbf{H}_Q$  representa a interação *quadrupolar* entre o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos com spin  $I > 1/2$  e os gradientes de campo elétrico presentes no material. Esses hamiltonianos internos atuam como perturbações ao hamiltoniano externo estático  $\mathbf{H}_B$ , sendo os responsáveis pelas informações específicas de cada tipo de material analisado no experimento de RMN.

Todos esses hamiltonianos podem ser escritos como combinações – em geral *produtos tensoriais* (Abragam 1986, Slichter 1990) – entre um termo característico do núcleo atômico e um termo proveniente de um campo eletromagnético externo ou interno. Assim, por exemplo temos  $\mathbf{H}_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ , sendo  $\vec{\mu}$  o operador momento de dipolo magnético nuclear e  $\vec{B}_0$  o campo magnético estático aplicado;  $\mathbf{H}_{RF}$ ,  $\mathbf{H}_{DQ}$ ,  $\mathbf{H}_D$  e  $\mathbf{H}_J$  são dados por expressões semelhantes, constituídas por um produto escalar entre o momento de dipolo magnético nuclear e um campo magnético. Para  $\mathbf{H}_{RF}$  esse campo é o campo magnético associado à excitação de radiofrequência utilizada no experimento; para  $\mathbf{H}_{DQ}$  é o campo magnético produzido pela nuvem eletrônica que circunda o núcleo em questão, induzido pela presença de  $\vec{B}_0$ ; para  $\mathbf{H}_D$  o campo que aparece é o campo magnético dipolar produzido por um núcleo sobre outro, sendo esta, portanto, uma interação que depende da interação entre *dois* momentos de dipolos magnéticos nucleares; por fim, para  $\mathbf{H}_J$  é o campo magnético produzido indiretamente por um momento dipolar nuclear sobre outro, intermediado pela presença da nuvem eletrônica. No caso de  $\mathbf{H}_Q$  a situação é distinta. Trata-se agora

da interação entre o momento quadrupolar elétrico nuclear e um gradiente de campo elétrico. Tal hamiltoniano pode ser escrito como  $H_Q = \frac{1}{6} \tilde{Q} \cdot \tilde{V}$  (ver a equação V.8 para a expressão clássica da energia de interação quadrupolar), sendo  $\tilde{Q}$  o operador tensorial momento de quadrupolo elétrico do núcleo, como definido na seção anterior, e  $\tilde{V}$  o tensor gradiente de campo elétrico no sítio ocupado pelo núcleo atômico (Slichter 1990).

Conforme podemos observar, todas essas interações envolvem ou o momento de dipolo magnético ou o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. Mas esses dois parâmetros estão diretamente ligados ao momento angular total nuclear, segundo as expressões derivadas nas duas últimas seções, válidas dentro do sub-espço definido pelo momento angular total nuclear dado por  $I$ :

$$(VI.2) \quad \bar{\mu} = \gamma \bar{I} \quad \text{e} \quad Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[ \frac{3}{2} (\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}^2 \right]$$

Vemos assim como essas expressões fazem a conexão entre o “mundo interior” e o “mundo exterior” ao núcleo. Os núcleons, submetidos ao forte potencial nuclear e à interação spin-órbita, acoplam seus momentos angulares individuais da forma descrita anteriormente, dando origem ao momento angular total nuclear. Simultaneamente, os momentos dipolares magnéticos individuais somam-se produzindo o momento de dipolo magnético e as distribuições de carga nuclear associadas aos movimentos dos prótons originam o momento de quadrupolo elétrico. Esses dois parâmetros se relacionam ao momento angular do núcleo segundo as expressões acima, sendo os coeficientes  $\gamma$  e  $eQ$  característicos de cada núcleo e determinados pela forma exata na qual se dão os acoplamentos que originam  $\bar{\mu}$  e  $\tilde{Q}$ . A interação entre o núcleo e os campos eletromagnéticos nas suas vizinhanças se dá através desses dois operadores, definindo as características encontradas em um experimento de RMN.

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Klinger M. B. Alves, pela leitura crítica e pelas sugestões apresentadas a respeito deste texto.

## Referências:

- Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism*; Oxford University Press: Inglaterra, 1986.
- Blatt, J. M.; Weisskopf, V.F. *Theoretical Nuclear Physics*; John Wiley & Sons: EUA, 1952.
- Brown, H. *Rev. Mod. Phys.* **1949**, 21, 625.
- Eisberg, R; Resnick, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*; Editora Campus: Rio de Janeiro, 1979.
- Enge, H. A. *Introduction to Nuclear Physics*; Addison-Wesley Publishing Company: Inglaterra, 1972.
- Cohen, M. H.; Reif, F. *Solid State Physics* **1957**, 5, 322.
- Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics*, Vol. I e II; John Wiley & Sons: EUA, 1977.
- Haxel, O.; Jensen, J. H.; Suess, H. E. *Phys. Rev.* **1949**, 75, 1766.
- Kaplan, I. *Física Nuclear*; Editora Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1978.
- Krane, K. S. *Introductory Nuclear Physics*; John Wiley & Sons: EUA, 1988.
- Mahan, B. H. *Química: Um Curso Universitário*; Editora Edgar Blücher: São Paulo, 1992.
- Mayer, M. G. *Phys. Rev.* **1948**, 74, 235.
- Mayer, M. G. *Phys. Rev.* **1949**, 75, 1969.
- Patel, S. B. *Nuclear Physics - an Introduction*; John Wiley & Sons: EUA, 1991.
- Reitz, J. R.; Milford, F. J.; Christy, R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Editora Campus: Rio de Janeiro, 1982.
- Schmidt, T. *Z. Phys.* **1937**, 106, 358.
- Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*; Springer-Verlag: Alemanha, 1990.
- Wapstra, A. H.; Bos, K. *At. Dat. Nucl. Dat. Tables* **1977**, 19, 215.