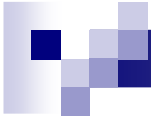


TEMA 8

Interacció amb camps estàtics

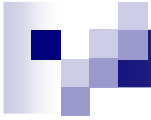


Sumari

- ❑ Introducció
- ❑ Camp magnètic extern
 - ❑ Efecte Zeeman en acoblament LS
 - ❑ Efecte Paschen-Back
- ❑ Camp elèctric extern
 - ❑ Efecte Stark quadràtic
 - ❑ Efecte Stark lineal
- ❑ Exercicis

Bibliografia

- ❑ Woodgate, Cap. 8



□ Introducció

Efecte de camps elèctrics i magnètics de laboratori, externs a l'àtom.

Sense dependència temporal. Estàtics.

Camps uniformes, constants a tot l'espai.

❑ Interacció amb un camp magnètic extern

Un camp magnètic estàtic $\vec{B}$ pot modificar els espectres atòmics si és prou intens.

Hamiltonià dins camp estàtic i uniforme: $\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

Moment magnètic $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N \left(-\mu_B \vec{\ell}_i \right) + \sum_{i=1}^N \left(-2\mu_B \vec{s}_i \right)$

factor giromagnètic d'espín ≈ 2.0023

magnetó de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \equiv 5.79 \cdot 10^{-9} \frac{\text{eV}}{\text{G}}$

❑ Efecte Zeeman en acoblament LS

El camp defineix l'eix z $\mathcal{H}_M = \mu_B \left(\vec{L} + 2\vec{S} \right) \cdot \vec{B} \equiv \mu_B B (L_z + 2S_z)$

L'efecte Zeeman és el límit LS de camp dèbil $\mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_1 \gg \mathcal{H}_2 \gg \mathcal{H}_M$

Típicament $\mathcal{H}_2 \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \xi_{nl} \gamma_{LS} \approx \zeta_{LS}$ Camp intern efectiu $B_{\text{int}} \approx \frac{\zeta_{LS}}{\mu_B}$

Si $\zeta_{LS} = 100 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow B_{\text{int}} \approx 10^6 \text{ G} \Rightarrow \text{Condició de camp dèbil } B \ll 10^6 \text{ G.}$

Es compleix amb camps típics $B \approx 10^4 \text{ G}$

Estats no pertorbats d'estructura fina d'un multiplet: $|LSJM_J\rangle$

Correccions magnètiques (simetria) $\Delta E_M = \langle LSJM_J | \mathcal{H}_M | LSJM_J \rangle$

Ens interessen $\langle LSJM_J | L_z | LSJM_J \rangle, \langle LSJM_J | S_z | LSJM_J \rangle$

Aplicarem el teorema de la projecció

$$\langle LSJM_J | L_z | LSJM_J \rangle = \langle LSJM_J | J_z | LSJM_J \rangle \frac{\langle LSJ | \vec{J} \cdot \vec{L} | LSJ \rangle}{J(J+1)}$$

$$\langle LSJM_J | S_z | LSJM_J \rangle = \langle LSJM_J | J_z | LSJM_J \rangle \frac{\langle LSJ | \vec{J} \cdot \vec{S} | LSJ \rangle}{J(J+1)},$$

i

$$\langle LSJ | \vec{J} \cdot \vec{L} | LSJ \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]$$

$$\langle LSJ | \vec{J} \cdot \vec{S} | LSJ \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] .$$

$$\Delta E_M = \mu_B B M_J \left\{ \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right\}$$

Podem reescriure

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_M &\equiv g_J \mu_B B J_z \\ \Delta E_M &\equiv g_J \mu_B B M_J\end{aligned}$$

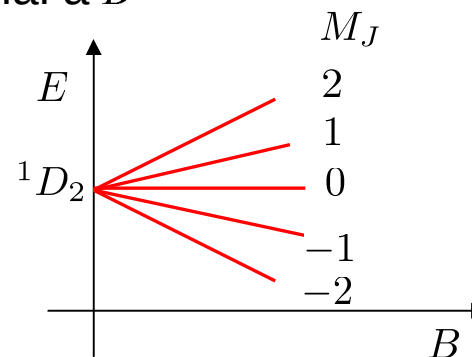
$$g_J \equiv \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Factor de Landé

Valors especials del factor de Landé

cond.	g_J
$S = 0$	1
$L = 0$	2
$J = L + S$	$1 + \frac{S}{J}$
$J = L - S$	$1 - \frac{S}{J+1}$
$J = S - L$	$1 + \frac{S+1}{J+1}$

Fragmentació proporcional a B



L'efecte Zeeman es manifesta com a fragmentacions de les línies dels espectres corresponents a transicions atòmiques amb emissió o absorció de radiació EM.

Les transicions entre singlets donen un patró de fragmentació especial, anomenat efecte Zeeman normal.

En altre cas s'anomena efecte Zeeman anómal.

Transicions radiatives

$$\left\langle \alpha' L' S' J' M_J' \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{r}_i \right| \alpha L S J M_J \right\rangle \Rightarrow \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \\ \pi \pi' = -1 \\ \text{Si } J = J', \quad M_J = 0 \not\rightarrow M_{J'} = 0 \end{cases}$$

teorema de Wigner-Eckart

direcció de polarització
(camp elèctric de l'ona EM)

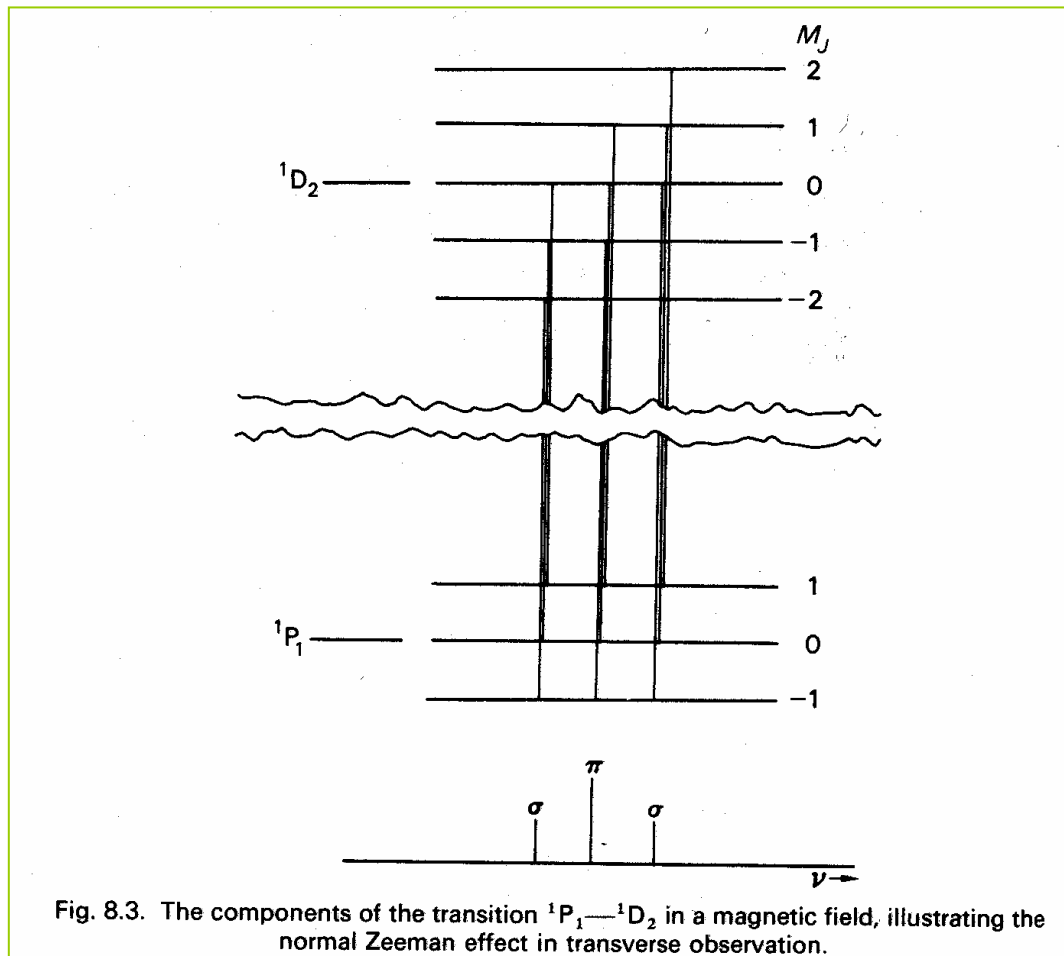
$$\Delta M_J = 0 \Leftrightarrow \hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_z \quad \text{polarització } \pi, \text{ paral.lela a } B$$

$$\Delta M_J = \pm 1 \Leftrightarrow \hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y \quad \text{polarització } \sigma, \text{ perpendicular a } B$$

Efecte Zeeman normal

transició entre estats singlets ($g_J=1$)

$$h\nu = (E' + \Delta E'_M) - (E + \Delta E_M) = h\nu_0 + \mu_B B \Delta M_J \Rightarrow \text{tres línies de separació } \mu_B B \\ \text{central } \pi, \text{ laterals } \sigma$$



Efecte Zeeman anómal

Com a mínim, un dels estats de la transició no és singlet

$$h\nu = (E' + \Delta E'_M) - (E + \Delta E_M) = h\nu_0 + \mu_B B(g'_J M'_J - g_J M_J)$$

Patrons de fragmentació més complicats

Exemple: el doblet D del sodi

$$^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$$

$$g_J(^2S_{1/2}) = 2$$

$$g_J(^2P_{1/2}) = 2/3$$

$$g_J(^2P_{3/2}) = 4/3$$

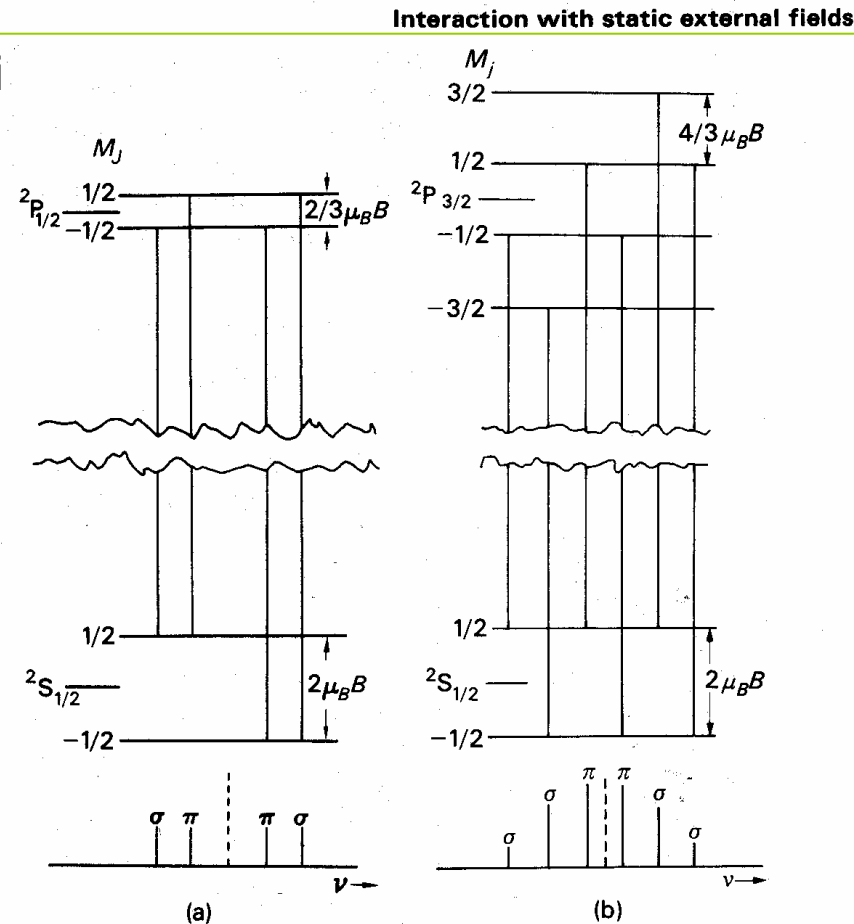


Fig. 8.4. The Zeeman effect in the D lines of sodium, in transverse observation:
(a) $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$; (b) $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$.

□ Efecte Paschen-Back

Per àtoms de Z baix l'efecte del camp magnètic pot superar al de la interacció espín-òrbita. Un camp magnètic intens desacobla L i S . És el límit de camp intens o de Paschen-Back.

$$\left. \begin{array}{l} \zeta_{LS} \approx 1 \text{ cm}^{-1} \\ B \approx 10^5 \text{ G} \\ \mu_B B \approx 10 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \mu_B B \gg \zeta_{LS} \Rightarrow \mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_1 \gg \mathcal{H}_M \gg \mathcal{H}_2$$

Estats no pertorbats $|\alpha L M_L S M_S\rangle$

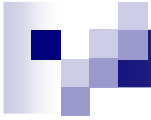
$$\Delta E_M = \langle \alpha L M_L S M_S | \mu_B B (L_z + 2S_z) | \alpha L M_L S M_S \rangle = \mu_B B (M_L + 2M_S)$$

Correcció d'espín-òrbita $\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \zeta_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S}$

$$\Delta E_{SO} = \langle \alpha L M_L S M_S | \mathcal{H}_2 | \alpha L M_L S M_S \rangle = \frac{1}{2} \zeta_{LS} M_L M_S$$

Finalment

$$\Delta E = \mu_B B (M_L + 2M_S) + \frac{1}{2} \zeta_{LS} M_L M_S$$



Transicions radiatives

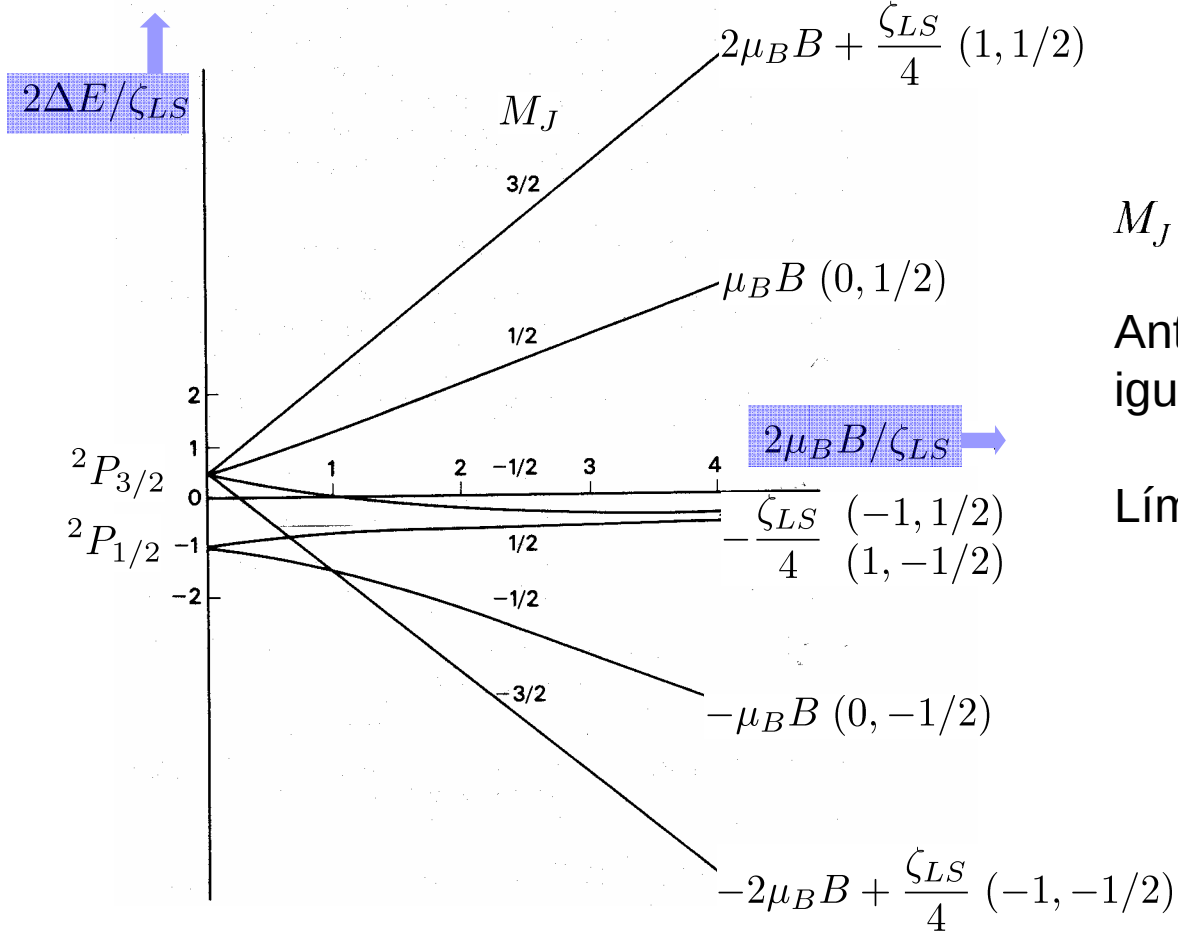
$$\left\langle \alpha' L' M'_L S' M'_S \left| \sum_{i=1}^N \hat{e} \cdot \vec{r}_i \right| \alpha L M_L S M_S \right\rangle \Rightarrow \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta M_S = 0 \\ \Delta M_L = 0 \text{ (pol. } \pi), \pm 1 \text{ (pol. } \sigma) \end{cases}$$

$$h\nu = h\nu_0 + \mu_B B \Delta M_L + \frac{1}{2} \left(\zeta_{LS} M_S M_L - \zeta_{L'S} M_S M'_L \right)$$

Semblant a un efecte Zeeman normal amb una estructura fina

Evolució amb B

$$\Delta E = \mu_B B (M_L + 2M_S) + \frac{1}{2} \zeta_{LS} M_L M_S \quad (M_L, M_S)$$



M_J sempre ben definit

Anticreuament de nivells amb igual M_J

Límits Zeeman i Paschen-Back

Zeeman

Paschen-Back

❑ Interacció amb un camp elèctric extern

El camp elèctric $\vec{\mathcal{E}}$ introdueix una direcció privilegiada (z), igualment a com ho fa un camp magnètic.

❑ Efecte Stark quadràtic

$$\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \hat{e}_z \Rightarrow \begin{cases} \phi = -\mathcal{E}z & \text{Potencial electrostàtic} \\ V = -e\phi = e\mathcal{E}z & \text{Potencial electrònic} \end{cases}$$

Hamiltonià

$$\mathcal{H}_{\mathcal{E}} = e \mathcal{E} \sum_{i=1}^N z_i \equiv e \mathcal{E} z$$

Hamiltonià imparell per paritat

Paritat de tots els estats d'una mateixa configuració $\pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N \ell_i}$

Amb estats de bona paritat $\langle \alpha J M_J | \mathcal{H}_{\mathcal{E}} | \alpha J M_J \rangle = 0$

Per a estats de bona paritat, no degenerats, no hi ha correcció a primer ordre en el camp $\mathcal{E}$

Correcció a segon ordre de $E_{\alpha J}$

$$\Delta E = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{\alpha' J' \neq \alpha J} \frac{|\langle \alpha J M_J | z | \alpha' J' M_J \rangle|^2}{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}}$$

Efecte Stark quadràtic

$[z, J_z] = 0 \Rightarrow M'_J = M_J$ (diagonal en terceres components).

$|\alpha' J' M_J\rangle$ de paritat oposada a $|\alpha J M_J\rangle$.

Per a estats de configuracions diferents $E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'} \approx R_y \approx 110\,000 \text{ cm}^{-1}$.

Si $\mathcal{E} \approx 10^5 \text{ V/cm} \Rightarrow e\mathcal{E}a_0 \approx 5 \text{ cm}^{-1}$.

Correccions molt petites $\Delta E \ll 1 \text{ cm}^{-1}$.

Repulsió de nivells.

Dependència en terceres components $\langle \alpha J M_J | z | \alpha' J' M_J \rangle \approx C(J' 1 J | M_J 0 M_J)$

$$\left. \begin{aligned} \langle \alpha J M_J | z | \alpha' J M_J \rangle &= A(\alpha, \alpha', J) M_J \\ \langle \alpha J M_J | z | \alpha' J - 1 M_J \rangle &= B(\alpha, \alpha', J) \sqrt{J^2 - M_J^2} \\ \langle \alpha J M_J | z | \alpha' J + 1 M_J \rangle &= C(\alpha, \alpha', J) \sqrt{(J+1)^2 - M_J^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta E = R(\alpha, \alpha', J) - T(\alpha, \alpha', J) M_J^2$$

Independent del signe de M_J

Fragmentació asimètrica

Diferència amb l'efecte Zeeman

Exemple: fragmentació Stark del doblet D del sodi

$$\mathcal{E} = 250 \text{ kV/cm}$$

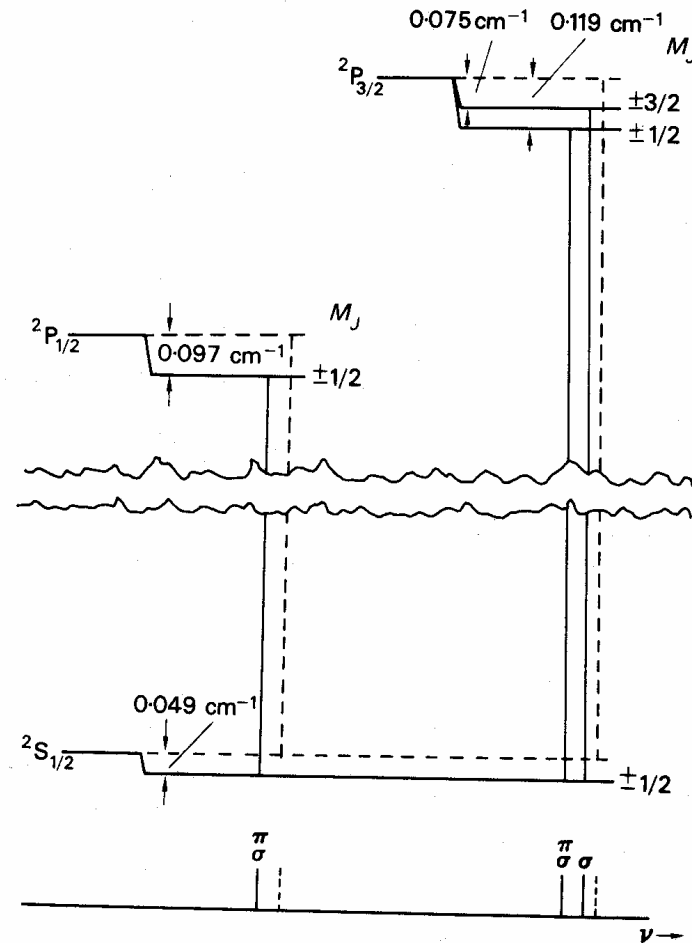


Fig. 8.7. The quadratic Stark effect in the sodium D lines. The levels and the transitions in zero electric field are indicated by dashed lines. The displacements of the levels are shown for an electric field of 250 kV/cm. These data are taken from the paper by H. Kopfermann and W. Paul, *Z. Phys.* **120**, 545, 1943.

□ Efecte Stark lineal

No hi ha efecte lineal per a estats de bona paritat, no degenerats. Però sí es pot donar amb estats degenerats (o quasi) de paritats oposades.

Això no sol passar amb l'estat fonamental, que és no degenerat i no presenta per tant corriments lineals amb el camp elèctric.

Sí pot passar per a estats excitats com, per exemple, amb els nivells $n=2$ de l'hidrogen.

El corriments lineal es pot interpretar com un dipol elèctric permanent $\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}$

Exemple: àtom de hidrogen dins un camp elèctric

nivells amb $n = 2$ degenerats $|n\ell m\rangle \equiv |200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle$
 $\pi = +1 \qquad \pi = -1$

únic element de matriu no nul $\langle 200 | \mathcal{H}_{\mathcal{E}} | 210 \rangle = -3e\mathcal{E}a_0$

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathcal{E}} &= e\mathcal{E}z \\ \langle \mathbf{r} | 200 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} a_0^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \\ \langle \mathbf{r} | 210 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \end{aligned} \right\}$$

Equació secular

$$|\mathcal{H}_{\mathcal{E}} - \Delta E| = 0$$

$$\begin{array}{c} \langle 200| \\ \langle 210| \\ \langle 211| \\ \langle 21-1| \end{array} \begin{vmatrix} -\Delta E & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -\Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta E \end{vmatrix} = 0$$

Resultat de la diagonalització

autovector	autovalor ΔE
$ 211\rangle$	0
$ 21-1\rangle$	0
$ d_+\rangle \equiv \frac{ 200\rangle - 210\rangle}{\sqrt{2}}$	$+3e\mathcal{E}a_0$
$ d_-\rangle \equiv \frac{ 200\rangle + 210\rangle}{\sqrt{2}}$	$-3e\mathcal{E}a_0$

Com un dipol permanent $p = 3ea_0$ amb tres orientacions possibles.



Exercicis

- 8.1- Les longituds d'ona associades a les transicions desde el fonamental de l'àtom de Na al doblet $3p: {}^2P_{1/2,3/2}$ (línies grogues $D_{1,2}$ del Na) són $5895.9 \text{ \AA}$ y $5889.9 \text{ \AA}$, respectivament. A partir d'aquest resultat experimental i suposant que el potencial efectiu per a l'electró p fora de les capes plenes és $-7e^2/r$ estimar el valor esperat $\langle 1/r^3 \rangle$ per a la capa $3p$.
- 8.2- Calcular la posició en $\text{\AA}$ de las línies en que es desdobra la línia D_1 del doblet groc del Na (transició ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$) situada a $5895.93 \text{ \AA}$, quan es sotmet a un camp magnètic de 25 kG .
- 8.3- Estudiar quantitativament el desdoblament de la línia α de la sèrie de Lyman de l'hidrògen (Ly_α), corresponent a la transició $n = 2 \rightarrow n = 1$, en presència d'un camp elèctric extern de $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Donar les longituds d'ona de les línies en angstroms.
- 8.4- Considerar l'efecte Stark quadràtic per a l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen, que és no degenerat i de paritat ben definida. Prendre el valor del camp elèctric extern $\mathcal{E} = 2 \times 10^5 \text{ V/cm}$.
- a) Considerar en teoria de pertorbacions només el nivell més pròxim al fonamental.
- b) Aquest càlcul es pot realitzar de manera exacta a partir de las equacions que compleixen les energies i funcions d'ona dels successius ordres de pertorbacions (L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, Sec. 33). Comparar el càlcul exacte amb el de a).