

## Capítulo 5

# Interacción con campos estáticos

En este capítulo discutiremos la interacción de un átomo con un campo externo. En el caso de un campo eléctrico hablamos del efecto Stark mientras que para un campo magnético no muy intenso estaremos hablando del efecto Zeeman.

En primer lugar conviene comparar los campos que se pueden obtener en el laboratorio con los campos "internos" de un átomo. Tomaremos como ejemplo el átomo que conocemos muy bien, hidrógeno. El campo eléctrico que "siente" el electrón en el estado base debido al núcleo es

$$\mathcal{E}_H \approx \frac{2E_{1s}}{ea_0} \approx \frac{27.2}{0.5 \times 10^{-8}} \frac{eV}{cm} = 5.14 \times 10^9 \frac{V}{cm} \quad (5.1)$$

Por otra parte, la unidad de medida de interacción del electrón con un campo magnético es el magnetón de Bohr  $\mu_B$ . En la página de NIST [26] se puede consultar el valor en distintas unidades. Para la comparación que queremos hacer el valor de  $\mu_B = 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$ .

Por otra parte, en el laboratorio podemos producir campos eléctricos de centenas de  $kV/cm$  o campos magnéticos de unos  $10 T$ . Estos son mucho menores al campo que siente el electrón debido al núcleo, o al campo magnético de la interacción espín-órbita en el estado  $2p$ . Podemos entonces emplear teoría de perturbaciones para calcular el efecto de estos campos de laboratorio sobre un átomo.

## 5.1. Efecto Stark.

En primer lugar trataremos la interacción de un átomo con un campo eléctrico homogéneo y uniforme  $\vec{\mathcal{E}}_0$ . La energía clásica de interacción de un electrón con este campo está dada por

$$E = -e\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{r} \quad (5.2)$$

Para resolver el problema cuántico debemos añadir este término al Hamiltoniano del átomo, y tratarlo como una perturbación. Supondremos resuelto el problema del Hamiltoniano del átomo sin campo, que tiene eigenfunciones  $u_i$  y eigenvalores  $E_i$ . Si aplicamos teoría de perturbaciones a nuestro átomo, el efecto del campo a primer orden sobre la energía está dado por el valor esperado de el término de perturbación

$$E_i^{(1)} = -e\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \int u_i^* \vec{r} u_i d^3\vec{r} \quad (5.3)$$

Podemos llegar lejos en la discusión de este valor esperado sin necesidad de evaluar esta integral a partir de la siguiente consideración. Hasta ahora no hemos considerado otro operador que conmuta con el Hamiltoniano atómico no perturbado, que es el operador de paridad. Se define por su efecto en las coordenadas espaciales, que es el de cambiar  $\vec{r}$  por  $-\vec{r}$ . Es claro que el Hamiltoniano atómico

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i \quad (5.4)$$

no cambia si efectuamos esta transformación. Las funciones de onda atómicas deben ser eigenfunciones del operador de *paridad*. En la aproximación Hartree-Fock que hemos considerado la función de onda de  $N$  electrones se construyen con productos de orbitales de un electrón resultado de la aproximación de campo central. Estos orbitales de un electrón son de la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_\ell}(\theta, \phi) \quad (5.5)$$

Para evaluar el efecto del operador de paridad sobre este orbital necesitamos considerar su efecto en los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ . Bajo la transformación de paridad los ángulos cambian

$$\begin{aligned} \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \pi + \phi \end{aligned} \quad (5.6)$$

y se puede demostrar que los armónicos esféricos satisfacen

$$Y_{\ell m_\ell}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^\ell Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (5.7)$$

Por tanto la paridad del orbital de un electrón es igual a  $(-1)^\ell$ ; esto es, orbitales con  $\ell$  par son pares (no cambian signo al cambiar  $\vec{r}$  por  $-\vec{r}$ ) y orbitales con  $\ell$  impar son impares (cambian el signo). La paridad de las funciones de onda multielectrónicas (productos de estos orbitales) está dada por la paridad de  $\sum_i \ell_i$ . Es bastante directo llegar al resultado que la paridad de los orbitales en una capa cerrada es siempre par. Esta propiedad de paridad no cambia si uno hace el cálculo de los estados electrónicos de un átomo con modelos mucho más sofisticados que el modelo Hartree-Fock. Los estados resultantes se pueden siempre clasificar en pares o impares. En la figura 5.1 se muestran los armónicos esféricos  $Y_{10}$  y  $Y_{20}$ . En esta figura se indican mediante colores los signos de cada función.

Ahora, el término que agregamos al Hamiltoniano por efecto del campo eléctrico externo es *impar*, y a primer orden tenemos que evaluar sobre todo el volumen de una función que es impar ( $\vec{r}$ ) por una función que sabemos que es par,  $|u_i|^2$ , ya que es el producto de dos funciones pares o dos funciones impares. Esta integral es cero y por tanto concluimos que a primer orden de perturbación la corrección a la energía debida a un campo eléctrico externo es cero.

El primer término diferente de cero se obtiene de la expresión a segundo orden de perturbaciones

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \vec{\mathcal{E}}_0^2 \left| \int u_j^* \vec{r} u_i d^3 \vec{r} \right|^2}{E_i - E_j} \quad (5.8)$$

Aquí debemos calcular los elementos de matriz del término de perturbación entre el estado que estamos estudiando (función  $u_i$ ) y *todos* los demás estados del átomo  $u_j$  que tienen la paridad opuesta a  $u_i$ . Se vuelve un cálculo complicado, para el que hay que hacer aproximaciones. No abundaremos más en los detalles de este tipo de cálculos. Lo que sí podemos concluir es que el efecto Stark depende del cuadrado del campo eléctrico. Esto es, estamos describiendo el efecto Stark *cuadrático*. También podemos describir cualitativamente el efecto de un campo eléctrico sobre el *estado base* de un átomo. El numerador de la ecuación 5.8 es siempre positivo, y para el estado base el denominador es siempre negativo ( $E_i < E_j$  para todos los estados  $j$ ). Por tanto el campo eléctrico empuja hacia abajo en energía al estado base electrónico.

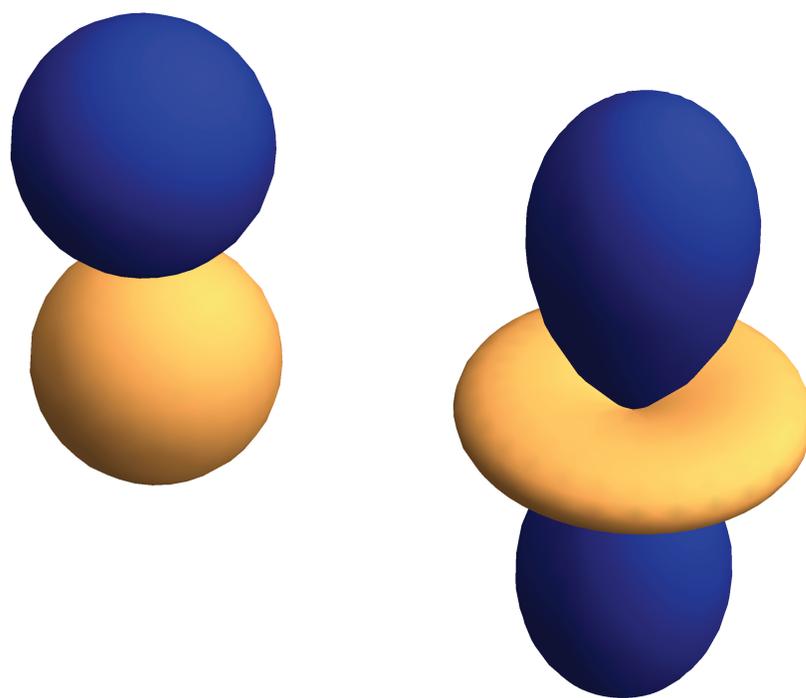


Figura 5.1: Armónicos esféricos  $Y_{10}$  y  $Y_{20}$ . La parte positiva de cada función se indica en azul y la negativa en naranja.

Estas consideraciones son válidas a menos que exista dos estados casi degenerados que tengan paridades opuestas y que por consiguiente se mezclen por acción del campo eléctrico externo. En ese caso tenemos que usar teoría de perturbaciones (casi-)degenerada para un efecto Stark lineal. Esto se da, por ejemplo, en hidrógeno. Consideremos el caso de los niveles  $n = 2$  de hidrógeno atómico. Sabemos que los estados  $2p_{1/2}$  y  $2s_{1/2}$  están separados por el corrimiento Lamb, que es pequeño, y también sabemos que el elemento de matriz del Hamiltoniano Stark de perturbación es distinto cero entre estos estados. En el ejercicio 1 de la tarea se obtienen los eigenvalores y las eigenfunciones para este caso empleando teoría de perturbaciones para estados casi-degenerados. Consideramos que el campo eléctrico está en la dirección  $z$ , y podemos calcular los elementos de la matriz Hamiltoniana entre los estados  $2s_{1/2}$  y  $2p_{1/2}$  con una proyección de momento angular total  $m_j = 1/2$ . La matriz resultante es de la forma:

$$H = \begin{pmatrix} -\Delta_L & \frac{1}{3}e\mathcal{E}_0 z_{2p,2s} \\ \frac{1}{3}e\mathcal{E}_0 z_{2p,2s} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

donde  $\Delta_L$  es el corrimiento Lamb y  $z_{2p,2s}$  es la integral radial

$$z_{2s,2p} = \int_0^\infty R_{2s}(r)rR_{2p}(r)r^2 dr \quad (5.10)$$

que se obtiene al evaluar el elemento de matriz del Hamiltoniano de perturbación. Si se diagonaliza esta matriz se obtienen los eigenvalores y los eigenvectores. Los detalles del cálculo se encuentran en el ejercicio 1. En la figura 5.2 se muestra el comportamiento de los niveles de energía en función del campo eléctrico aplicado.

## 5.2. Efecto Zeeman.

Ahora trataremos la interacción de un átomo con un campo magnético externo. Sabemos que en un átomo hay una interacción magnética interna, la interacción espín-órbita. El efecto de estas dos interacciones magnéticas (la interna y con el campo externo) da lugar a dos términos que hay que agregar al Hamiltoniano.

La interacción espín-órbita acopla los momentos angulares  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  para dar como resultado el momento angular total  $\vec{J}$ . En mecánica clásica la interacción depende del ángulo entre  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  respecto a  $\vec{J}$ . La interacción se encarga

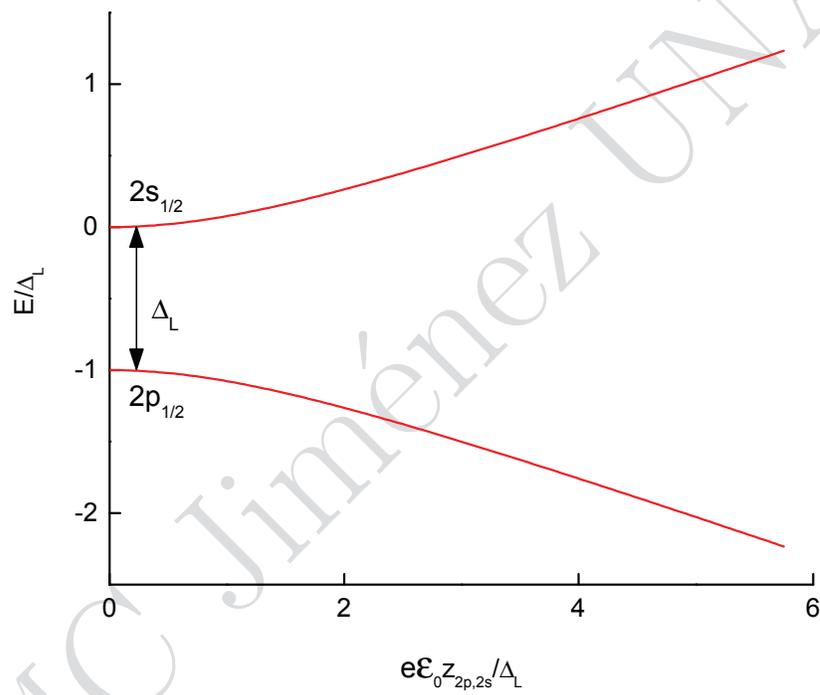


Figura 5.2: Efecto Stark en los estados  $2s_{1/2}$  y  $2p_{1/2}$  en hidrógeno atómico. La energía (ordenadas) está normalizada a la separación Lamb  $\Delta_L$  y el campo eléctrico  $\mathcal{E}_0$  aparece en las abscisas como  $e\mathcal{E}_0 z_{2s,2p}/\Delta_L$ .

de causar una precesión de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  respecto a  $\vec{J}$ . Ya vimos que el Hamiltoniano de interacción se puede escribir como

$$H_{so} = \zeta \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (5.11)$$

Por otra parte, en un campo magnético externo los momentos angulares orbital  $\vec{L}$  y de espín  $\vec{S}$  interactúan cada uno con el campo  $\vec{B}$ . La interpretación clásica de esta interacción es que cada momento angular efectúa un movimiento de precesión de manera independiente respecto a  $\vec{B}$ . En este caso el Hamiltoniano de interacción con el campo externo es de la forma

$$H_Z = -\mu_B [\vec{L} + g_S \vec{S}] \cdot \vec{B} \quad (5.12)$$

Aquí recordamos que  $g_S \approx 2$  es la razón giromagnética (relativista) necesaria para describir correctamente la interacción entre el espín del electrón y un campo magnético.

Ambas interacciones son muy pequeñas comparadas con la energía de Coulomb del átomo. Podemos entonces usar teoría de perturbaciones para calcular su efecto en los niveles de energía del átomo. Sin embargo estos dos términos son diagonales en bases diferentes. La interacción espín-órbita es diagonal en la base  $LSJM_J$  mientras que el Hamiltoniano Zeeman es diagonal en la base  $LM_LSM_S$ .

Se acostumbra tratar dos límites por separado. Cuando la interacción espín-órbita es más grande que el término Zeeman ( $H_{so} > H_Z$ ) se utiliza la base  $(LSJ)$  acoplada y la aproximación que discutiremos más adelante para calcular el efecto del campo magnético externo. En este caso se habla del *efecto Zeeman* y se ilustra en el lado derecho de la figura 5.3. El otro límite ocurre cuando el efecto del campo interno es más grande que la energía espín-órbita ( $H_Z > H_{so}$ ). Aquí se utiliza la base desacoplada  $LM_LSM_S$  en la que la energía Zeeman resulta de la interacción por separado de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  con el campo externo, como se muestra en el lado derecho de la figura 5.3. Se puede calcular fácilmente y resultando

$$E_Z = -\mu_B [M_L + g_S M_S] B \quad (5.13)$$

Posteriormente se puede incluir el efecto de la interacción espín-órbita calculado en esta base como perturbación a primer orden.

Para calcular el efecto del campo externo en el límite de campo débil seguiremos un camino distinto. En principio debemos calcular el efecto del

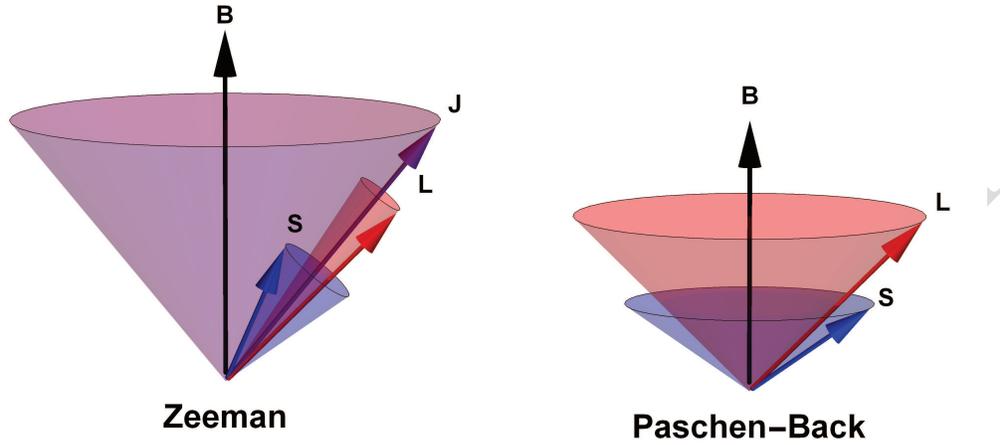


Figura 5.3: Interacción de un átomo con un campo externo en los límites Zeeman y Paschen-Back.

Hamiltoniano Zeeman en la base  $LSJM_J$  y aún esto es complicado. Podemos simplificar los argumentos si nos basamos en el *modelo vectorial*. La interacción espín-órbita hace precesar a  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  alrededor de la dirección de  $\vec{J}$  y el campo externo a su vez hace precesar a  $\vec{J}$  alrededor de  $\vec{B}$ . La precesión es lo suficientemente rápida como para que solo las proyecciones de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  respecto de  $\vec{J}$  no se promedien a cero. En esta aproximación el Hamiltoniano Zeeman se escribe como

$$H_Z = -\mu_B \frac{\vec{L} \cdot \vec{J} + g_s \vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (5.14)$$

esto es, proyectamos tanto  $\vec{L}$  como  $\vec{S}$  en la dirección de  $\vec{J}$  y luego proyectamos esas componentes sobre el campo externo. Es por esto que necesitamos dos vectores unitarios  $\vec{J}/|J|$ , uno en cada proyección, resultando un  $J^2$  en el denominador.

Tomaremos un sistema de ejes en el que el campo externo  $\vec{B}$  está a lo largo del eje  $z$ . Por tanto el valor esperado del último término en la base  $LSJM_J$  es  $\langle \vec{J} \cdot \vec{B} \rangle = \langle B_0 J_z \rangle = M_J B_0$ . Falta ahora evaluar el valor esperado del cociente en esta base. Para ello recordamos que

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (5.15)$$

y por tanto si tomamos el producto escalar de esta ecuación con  $\vec{L}$  y con  $\vec{S}$

resulta

$$\begin{aligned}\vec{L} \cdot \vec{J} &= \vec{L}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} \\ \vec{S} \cdot \vec{J} &= \vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S}^2\end{aligned}\quad (5.16)$$

Por otra parte recordemos que al calcular la interacción espín-órbita obtuvimos

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2}\quad (5.17)$$

Con estas expresiones podemos evaluar los valores esperados de todos los términos en la ecuación 5.14, resultando

$$\langle H_Z \rangle = -\mu_B g_J M_J B_0\quad (5.18)$$

donde el factor de proporcionalidad es

$$g_J = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) + g_s[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)}\quad (5.19)$$

y es conocido como factor  $g$  de Landé. Los niveles de energía son los valores esperados de este Hamiltoniano y están dados por

$$E_Z(M_J) = -g_J \mu_B M_J B\quad (5.20)$$

Esta ecuación nos dice que los niveles de energía degenerados en el átomo libre se desdoblán en  $2J + 1$  componentes de acuerdo al valor de  $M_J$ .

Hemos demostrado entonces que en presencia de un campo magnético externo los niveles de energía de un átomo con momento angular total diferente de cero se desdoblán en  $2J + 1$  subniveles y que la magnitud del desdoblamiento es proporcional al campo magnético externo. Como ejemplo podemos calcular el desdoblamiento en función del campo para el rutenio neutro, con 44 electrones. Su configuración base es [26]  $4d^7 5s$ , lo que da un término base con  $L = 3$  y  $S = 2$  o un  ${}^5F$ . Los valores posibles de momento angular total  $J$  son 1, 2, 3, 4 y 5. La tercera regla de Hund dice que como tiene más de media capa  $4d$  llena el estado base es el de  $J = 5$ . Con estos valores de momentos angulares calculamos una  $g_J$ :

$$g_J = \frac{5(5+1) + 3(3+1) - 2(2+1) + 2[5(5+1) - 3(3+1) + 2(2+1)]}{2 \times 5(5+1)} = \frac{7}{5}\quad (5.21)$$

El comportamiento de los niveles de energía para el estado base de rutenio se muestran en la figura 5.4.

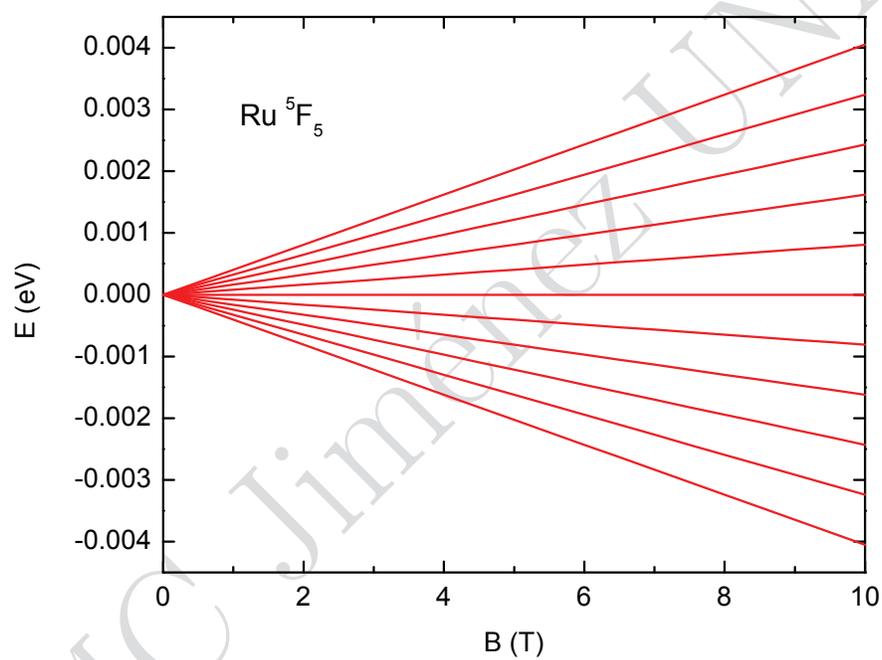


Figura 5.4: Desdoblamiento de niveles por el efecto Zeeman del estado  $^5F_5$  en rutenio.

### Estructura hiperfina.

Hasta ahora no hemos considerado que el núcleo de un átomo puede también tener un espín diferente de cero. En este caso hay que considerar la estructura hiperfina. De manera análoga a lo que hicimos con estructura fina, ahora tenemos dos términos que añadir al Hamiltoniano. Uno es la interacción hiperfina

$$H_{hf} = A \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (5.22)$$

y el otro es la interacción de los momentos angulares con el campo magnético externo

$$H_Z = -\mu_B (g_J \vec{J} + g_I \vec{I}) \cdot \vec{B} \quad (5.23)$$

donde el factor  $g_I$  nuclear es más pequeño que  $g_J$  por un factor que es el cociente de la masa del electrón entre la masa nuclear  $m_e/M_N$ .

Nuevamente separamos dos casos: para campos pequeños comparados con la separación hiperfina consideramos la precesión rápida de  $\vec{I}$  y  $\vec{J}$  alrededor del momento angular total  $\vec{F}$ , para después considerar la precesión de las proyecciones alrededor de  $\vec{B}$ . Esto permite reescribir el Hamiltoniano Zeeman como

$$H_Z = -\mu_B \left( g_J \vec{J} \cdot \frac{\vec{F}}{|\vec{F}|} + g_I \vec{I} \cdot \frac{\vec{F}}{|\vec{F}|} \right) \frac{\vec{F}}{|\vec{F}|} \cdot \vec{B} \quad (5.24)$$

de tal manera que se puede calcular un factor de Landé hiperfino  $g_F$  dado por

$$\begin{aligned} g_F &= g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \\ &\approx g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Para campo débil tenemos entonces un desdoblamiento de cada nivel hiperfino  $F$  en sus  $2F+1$  proyecciones.

Para campos altos se desacoplan  $\vec{I}$  y  $\vec{J}$ , y cada uno interactúa por separado con el campo externo  $\vec{B}$ . Para incluir como perturbación la interacción hiperfina (ec. 5.22) usamos la proyección de cada momento angular respecto al campo, resultando los niveles de energía:

$$E(M_J, M_I) = -\mu_B B (g_J M_J + g_I M_I) + A M_J M_I \quad (5.26)$$

Los valores de campo magnético que se pueden obtener en el laboratorio (hasta unos 10 T) permiten ir de un límite a otro. Por tanto es importante

considerar el comportamiento de los niveles de energía para campos intermedios. Se necesitan calcular los elementos de matriz de los dos términos en el Hamiltoniano para luego diagonalizar las matrices resultantes. Cuando al menos uno de los dos momentos angulares es igual a  $1/2$  se puede obtener una expresión simple, conocida como la fórmula de Breit-Rabi.<sup>1</sup> Por ejemplo, se pueden aplicar esos resultados a la descripción del estado base de hidrógeno o de los metales alcalinos, con un único electrón  $s$  fuera de capas cerradas. Se tiene un estado base electrónico  $^2S_{1/2}$  al que hay que agregar el espín nuclear correspondiente. En la figura 5.5 se muestran los niveles de energía del estado base del isótopo  $^{87}\text{Rb}$ , que tiene a un electrón  $5s$  y un espín nuclear  $I = 3/2$ . A campo cero los estados  $F = 1$  y  $2$  están separados por una energía correspondiente a 6.8 GHz. Para campos grandes las proyecciones de momento angular electrónico  $M_J = \pm 1/2$  se subdividen de acuerdo a las cuatro proyecciones del momento angular nuclear  $I = 3/2$ . La fórmula de Breit-Rabi permite obtener el comportamiento de los niveles para cualquier valor del campo magnético.

---

<sup>1</sup>G. Breit and I. Rabi, Phys. Rev. **38**, 2082 (1931).

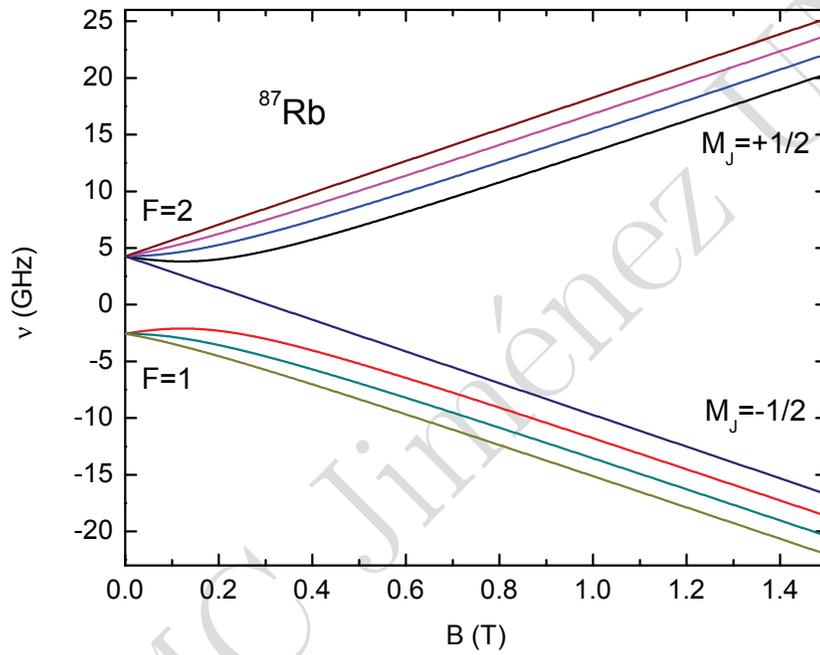


Figura 5.5: Desdoblamiento Zeeman de niveles hiperfinos del estado  $5s\ ^2S_{1/2}$  en  $^{87}\text{Rb}$ .