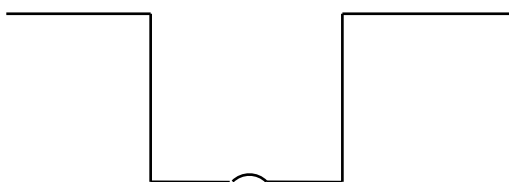


**Clase 28: Teoría de perturbaciones – Acoplamiento spin-órbita – Efecto Zeeman.**

La clase pasada comentamos que, al resolver el átomo de H, no tuvimos en cuenta ciertos efectos magnéticos por ser estos de magnitud mucho menor que la interacción coulombiana. Dijimos también que esos efectos pueden incluirse *a posteriori*, tratándolos como *perturbaciones* al sistema original. La mecánica cuántica dedica un extenso capítulo a desarrollar diferentes técnicas para incluir estos efectos de menor magnitud, sin necesidad de resolver una ecuación de Schrödinger que los incluya de primeros principios. Este capítulo se denomina *teoría de perturbaciones* y ustedes van a verlo, seguramente con profundidad, en Teórica 2. Aquí solo vamos a dar una breve idea, para aplicarlo a analizar dos efectos en el átomo, que son, en parte, responsables de la estructura fina de los espectros.

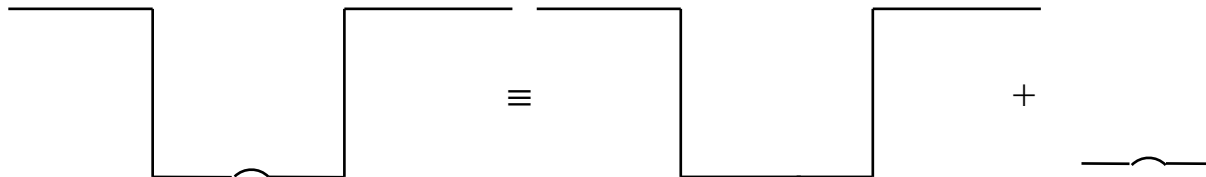
- **Breve introducción a teoría de perturbaciones.**

Como vimos la vez pasada, si uno tiene un sistema como este:



puede, razonablemente, asegurar que la solución (funciones de onda y energías) no van a diferir demasiado de los que corresponden al pozo cuadrado.

Entonces:



donde resolvemos de primeros principios el pozo cuadrado y agregamos el efecto de la perturbación como una corrección. Por lo tanto:

$$E = E_0 + \Delta E$$

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$$

donde  $E_0$ ,  $\varphi_0$  son los autovalores y autofunciones del pozo cuadrado y  $\Delta E$ ,  $\Delta\varphi$  son correcciones que se pueden hacer tan exactas como se quiera. Aquí solo vamos a hacer una primera aproximación.

- Supongamos un sistema en el que sabemos resolver:

$$\hat{H}_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n$$

Pero el sistema real tiene un hamiltoniano que es:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad \text{donde } \hat{W} \ll \hat{H}_0 \text{ en orden de magnitud.}$$

El problema real:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

no lo sabemos resolver en forma exacta (o no vale la pena).

- La idea es escribir  $\psi_n$  en función de las  $\varphi_n$ . Sabemos que las  $\varphi_n$  forman una base ortonormal:

$$\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \varphi_k d^3x = \delta_{kl}$$

Podemos desarrollar  $\psi_n$ :

$$\psi_n = \sum_k a_{nk} \varphi_k \quad \forall \psi_n$$

La idea es encontrar los coeficientes del desarrollo y la corrección a la energía. Entonces:

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{W}) \sum_k a_{nk} \varphi_k = E_n \sum_k a_{nk} \varphi_k$$

$$\sum_k a_{nk} \underbrace{\hat{H}_0 \varphi_k}_{E_k^0 \varphi_k} + \sum_k a_{nk} \hat{W} \varphi_k = E_n \sum_k a_{nk} \varphi_k$$

$$\Rightarrow \sum_k a_{nk} \hat{W} \varphi_k = \sum_k a_{nk} (E_n - E_k^0) \varphi_k$$

- Multiplicando por  $\varphi_l^*$  e integrando:

$$\sum_k a_{nk} \underbrace{\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \hat{W} \varphi_k d^3x}_{W_{lk}} = \sum_k a_{nk} (E_n - E_k^0) \underbrace{\int_{\text{espacio}} \varphi_l^* \varphi_k d^3x}_{\delta_{kl}}$$

Entonces:

$$\boxed{\sum_k a_{nk} \hat{W}_{lk} = (E_n - E_k^0) a_{nl}} \quad (1)$$

- Hasta aquí, esto es exacto. Ahora, vamos a aplicar una aproximación teniendo en cuenta que la perturbación (el término perturbativo) es pequeña:

$$\text{Si } \hat{W} = 0 \Rightarrow \psi_n = \varphi_n$$

Si  $\hat{W} \neq 0$  pero su contribución es chica:

$$a_{nn} \neq 1 \text{ pero } \approx 1$$

$$a_{kn} \neq 0 \text{ pero } \approx 0$$

Lo que quiere decir esto, es que el término que domina la sumatoria (1) es  $a_{nn}$ . Entonces:

$$(E_n - E_l^0) a_{nl} \cong a_{nn} W_{nl}$$

Para  $l = n$  se obtiene:

$$\boxed{(E_n - E_n^0) \cong W_{nn} \Rightarrow \Delta E \cong W_{nn}} \quad (2)$$

Para  $l \neq n$ , aproximamos  $a_{nn} \cong 1$ :

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n - E_l^0)} \quad (3)$$

Reemplazando  $E_n$  de (2) en (3):

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0 + W_{mn})} = \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)} \left[ 1 + \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

Si  $W_{mn} \ll E_n^0 - E_l^0$ , entonces podemos aproximar:

$$\left[ 1 + \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right] \approx \left[ 1 - \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

Y resulta:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)} \left[ 1 - \frac{W_{mn}}{(E_n^0 - E_l^0)} \right]$$

El término que corrige a 1 dentro del corchete, en general también se puede tirar (si es  $\ll 1$ ), en cuyo caso, los coeficientes del desarrollo resultan:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0)}$$

y la corrección a la energía, ec. (2):

$$(E_n - E_n^0) \cong W_{mn} \Rightarrow \Delta E \cong W_{mn}$$

- Qué pasa sin hay degeneración, es decir, las  $\varphi_n$  son degeneradas? En ese caso, no es lícito pensar que  $a_{nk} \ll 1$  para  $n \neq k$ .

Por ejemplo, habíamos encontrado:

$$a_{nl} \cong \frac{W_{nl}}{(E_n - E_l^0)} = \frac{W_{nl}}{(E_n^0 - E_l^0 + W_{mn})} = \frac{W_{nl}}{W_{mn}} \approx 1 \quad \text{sii} \quad E_n^0 = E_l^0$$

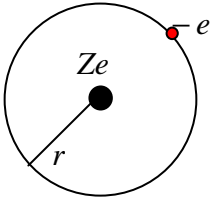
$\Rightarrow$  hay que modificar un poco las cosas. Vamos a ver solo un caso particular (el acoplamiento spin-órbita), que es el que nos interesa. Todo el proceso se simplifica si uno conoce las  $\psi_n$  a priori, con algún argumento físico, como ser, que son una combinación lineal de funciones degeneradas del problema original, es decir, de  $\hat{H}_0$ , siempre y cuando no se mezclen al aplicar la perturbación (es decir, si uno encuentra la nueva autofunción y esta mezcla  $\varphi_n$  de distintas energías).

-----⊗-----

- **Acoplamiento spin-órbita**

En física, se llama acoplamiento entre dos magnitudes cuando el término de interacción depende del producto escalar entre ellos. El acoplamiento spin-órbita es uno de los responsables de la estructura fina de los espectros atómicos, y es, fundamentalmente, una interacción entre el momento magnético del  $e^-$  en su sistema de referencia propio, con el campo magnético que “ve” el  $e^-$  desde ese mismo sistema de referencia. En rigor, es un efecto relativista, por lo que en realidad, debería tratarse dentro de la teoría relativista de Dirac. Como no podemos hacerlo de esa manera, vamos a hacer un cálculo semiclásico para encontrar cómo es la interacción, y luego lo vamos a resolver cuánticamente. Consideremos al  $e^-$

moviéndose alrededor del núcleo con una cierta velocidad  $\vec{v}$  (una imagen “a lo Bohr”). Desde su sistema de referencia, el  $e^-$  “ve” al núcleo moverse con  $-\vec{v}$ . El núcleo cargado genera una densidad de corriente:



$$\vec{j} = -\frac{1}{c} Ze\vec{v}$$

De acuerdo a la ley de Ampère, esta densidad de corriente genera un campo magnético:

$$\vec{B} = \frac{\vec{j} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{Ze}{c} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{\vec{L}}{r^3}$$

donde  $\vec{L}$  es el impulso angular del  $e^-$ . Notemos que el campo magnético que ve el  $e^-$  desde su sistema de referencia es el generado por su propio movimiento orbital.

*Nota:* hemos resuelto el problema del átomo de H con la masa reducida  $\mu$ . Para evitar confusiones con el momento dipolar, reemplazamos  $\mu$  por  $m_e$  para indicar la masa reducida (que, ya sabemos, es “casi” la masa del  $e^-$ ).

El  $e^-$ , desde el sistema de referencia propio, tiene un momento magnético debido solo a su spin:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S}$$

Este momento magnético interactúa con el campo magnético generado por su impulso angular orbital:

$$W_1 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

$$W_1 = g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \cdot \frac{Ze}{m_e c} \frac{\vec{L}}{r^3} = \frac{g_s Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

Aquí tenemos que introducir un factor de corrección  $\frac{1}{2}$  (que proviene del hecho que el sistema de referencia del  $e^-$  es un sistema rotante) y consideremos, además, que  $g_s \cong 2$ :

$$\boxed{W_1 = -\frac{1}{2} \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}}$$

• Estimemos el orden de magnitud de este término del hamiltoniano, comparado con la interacción de Coulomb. En orden de magnitud:

$$r \approx a_o = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \text{ (radio de Bohr)} \quad H_0 \approx \frac{Ze^2}{a_o} \quad L \approx \hbar \quad S \approx \hbar$$

$$\frac{W_1}{H_0} \approx \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{a_o^3} \frac{a_o}{Ze^2} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = \alpha^2 = \left( \frac{1}{137} \right)^2$$

donde  $\alpha$ , recordarán, es la constante de estructura fina. Es decir, que este término de acoplamiento spin-órbita es 4 órdenes de magnitud más chico que el término de Coulomb. Esto nos habilita para tratarlo como una perturbación.

- Corrección a la energía del átomo de H debida al acoplamiento spin-órbita.

Hemos resuelto el átomo hidrogenoide, con el hamiltoniano  $\hat{H}_0$  y encontramos las autofunciones

$$\psi_{nlsmm_s} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\sigma_{sm_s}, \text{ con energías } E_n^0.$$

Tenemos un término perturbativo:

$$\hat{W}_1 = \frac{Ze^2}{2c^2 m_e^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

y queremos encontrar cómo se modifican los niveles de energía del átomo al tener en cuenta esta interacción. Ahora, el hamiltoniano contiene este término que depende de  $\vec{S} \cdot \vec{L}$ . Lo escribimos de una forma más conveniente. Para ello, vamos a usar al impulso angular total:

$$\hat{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S} = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

ya que  $[\vec{L}, \vec{S}] = 0 \Rightarrow$  pues actúan sobre diferentes espacios.

Entonces:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

(Esta forma de escribir un acoplamiento es lo que generalmente se usa, porque nos evita que aparezcan productos de componentes de los impulsos angulares que no conmutan entre sí).

- Según vimos, la corrección a la energía es:

$$\Delta E = \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle = \langle \hat{W} \rangle$$

$$\Rightarrow (E_n - E_n^0) \cong W_m$$

donde  $W_m$  se calcula con las autofunciones de  $\hat{H}_0$ . Sin embargo, en este caso, podemos avanzar un paso más encontrando el CCOC que corresponde a este término perturbativo. De esa manera, sin encontrar explícitamente las nuevas funciones de onda, podemos saber de qué operadores son autofunciones y, por lo tanto, de qué número cuánticos dependen.

- Dejo como ejercicio demostrar:

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{S}^2] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{L}_z] \neq 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{S}_z] \neq 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{J}^2] = 0$$

$$[\vec{S} \cdot \vec{L}, \hat{J}_z] = 0$$

Con esto, el nuevo CCOC es  $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}_z$  (perdimos a  $\hat{L}_z, \hat{S}_z$ , pero ganamos a  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$ )

Por lo tanto, las autofunciones son  $\varphi_{nlsjm_j}$ . No sabemos cómo son (solo sabemos que son combinaciones lineales de las  $\psi_{nlsmm_s}$  degeneradas), pero sabemos de quiénes son autofunciones. Notemos, además que también son autofunciones de  $\hat{H}_0$ , porque son combinaciones lineales de autofunciones  $\psi_{nlsmm_s}$  degeneradas. Entonces:

$$\begin{aligned}\Delta E_n \equiv W_{lmm} &= \frac{Ze^2}{4c^2m_e^2} \int_{\text{espacio}} \varphi_{nlsjm_j}^* \frac{(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)}{r^3} \varphi_{nlsjm_j} d^3x d\sigma = \\ &= \frac{Ze^2\hbar^2}{4c^2m_e^2} [(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))] \int_{\text{espacio}} \varphi_{nlsjm_j}^* \frac{1}{r^3} \varphi_{nlsjm_j} d^3x\end{aligned}$$

(noten que el  $d\sigma$  indica que también estamos integrando sobre las funciones de spin, en el espacio de spin).

Entonces:

$$\Delta E_n \equiv W_{lmm} = \frac{Ze^2\hbar^2}{4c^2m_e^2} [(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

El valor medio  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$  lo calculamos con la parte radial de  $\psi_{nlsmm_s}$ ,  $R_{nl}(r)$ . Resulta:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) \frac{1}{r^3} R_{nl}(r) r^2 dr = \begin{cases} 0 & l=0 \\ \frac{Z^3}{a_o^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} & l \neq 0 \end{cases}$$

• Entonces, la corrección a la energía para el nivel  $n$  es:

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4c^2 m_e^2 a_o^3} \frac{[(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))] (l \neq 0)}{n^2 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}$$

Teniendo en cuenta que  $s = \frac{1}{2}$  y  $a_o = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ :

$$\Delta E_n = \frac{Z^4 e^8 m_e}{4c^2 \hbar^4} \frac{\left[ (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \right]}{n^2 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \quad \text{si } l \neq 0$$

En función de  $|E_n^0| = \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$  y  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ :

$$\Delta E_n = \begin{cases} 0 & \text{si } l=0 \\ \frac{|E_n^0| \alpha^2 Z^2}{2n} \frac{\left[ (j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}) \right]}{l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} & \text{si } l \neq 0 \end{cases}$$

- La corrección a la energía depende de  $j$ ; para un valor de  $l$ , hay solo dos valores posibles de  $j$ :

$$j_+ = l + \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad j_- = l - \frac{1}{2} \quad \text{por ejemplo, para } l=1, \quad j = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$$

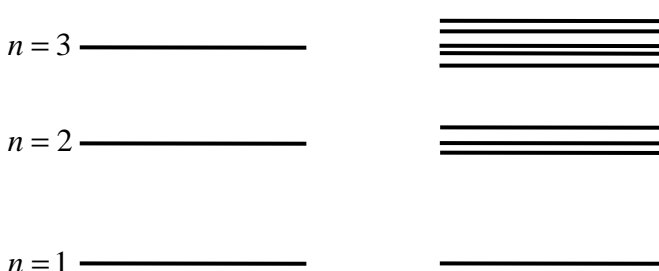
$\Rightarrow$  hay dos correcciones para cada valor de  $l$  (salvo para  $l=0$ ). Desaparece, en parte, la degeneración.

Cada nivel se desdobra en varios: el nivel original (para  $l=0$ ) y otros dos para los dos valores de  $j$  que corresponde a cada  $l$ , y la energía ahora depende de  $n, l$ :

$$\Delta E_{nl} = \begin{cases} -\frac{Z^2 |E_n^0| \alpha^2}{2nl \left(l + \frac{1}{2}\right)} & j = l - \frac{1}{2} \\ \frac{Z^2 |E_n^0| \alpha^2}{2n(l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)} & j = l + \frac{1}{2} \\ 0 & l = 0 \end{cases}$$

Los estados, ahora se denotan  $nl_j$ . Por ejemplo,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$

El nivel del estado fundamental no cambia, ya que el único estado es  $1s$ . Para el nivel  $n=2$ :

$$\Delta E_{2l} = \begin{cases} -\frac{2}{3} \frac{Z^2 |E_2^0| \alpha^2}{4} & j = \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \frac{Z^2 |E_2^0| \alpha^2}{4} & j = \frac{3}{2} \end{cases}$$


y  $\Delta E_{20} = 0$

- Observen que las correcciones a la energía son proporcionales a  $\alpha^2 Z^2 |E_n^0|$ , como ya habíamos determinado, lo que muestra que las correcciones son pequeñas frente a las energías. Sin embargo, a medida que aumenta  $Z$ , se van haciendo más importantes. De hecho, para átomos pesados, esta corrección no se puede despreciar.

-----⊗-----

### • Efecto Zeeman

El efecto Zeeman fue descubierto en 1896, por Pieter Zeeman, que observó que, colocando un átomo en presencia de un campo magnético, las líneas espectrales se desdoblaban. Es decir (aunque en ese momento no se podía explicar) la interacción con el campo magnético rompe la degeneración de los niveles de energía. Vamos a ver cómo cambian los niveles de energía en el caso del átomo hidrogenoide. Tengamos en cuenta que la presencia del campo rompe la simetría esférica del átomo, ya que ahora hay una dirección privilegiada, que es la dirección del campo. Llamemos  $z$  a esa dirección.

- El campo interactúa con los dipolos magnéticos debidos al impulso angular orbital y de spin del  $e^-$ , por lo que hay un acoplamiento directo entre el campo y los dipolos. El potencial de interacción es:

$$\hat{W}_2 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

donde  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$  con  $g_L \approx 1$  y  $g_S \approx 2$

El efecto del campo magnético sobre los niveles depende, en principio, de la intensidad del campo, ya que:

- Si el campo es débil ( $|\vec{B}| < 10^4 \text{ gauss}$ , que es el orden de magnitud del campo magnético del átomo), el efecto del campo compite con el acoplamiento spin-órbita y, en ese caso, ambos efectos no se pueden considerar por separado. Por lo tanto, la corrección a la energía debemos hacerla teniendo en cuenta las funciones  $\varphi_{nlsjm_j}$ . Como el efecto del campo es débil vamos a hacer la siguiente aproximación.

Proyectemos el momento dipolar en la dirección de  $\vec{J}$  (solo vamos a tener en cuenta esta componente del momento dipolar total):

$$\hat{\mu}_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S}}{|\vec{J}|}$$

y consideremos la componente de  $\hat{\mu}_J$  en la dirección del campo (z):

$$\hat{\mu}_z = \hat{\mu}_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{|\vec{J}|B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S}) \hat{J}_z}{|\vec{J}|^2} \quad \hat{z} = \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|}$$

Como hicimos antes, escribamos:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

con lo que,

$$\hat{\mu}_z = \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{|\vec{J}|B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + \frac{3}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)) \hat{J}_z}{|\vec{J}|^2} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left( \frac{3}{2} \hat{J}^2 - \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \frac{1}{2} \hat{S}^2 \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2}$$

Por lo tanto, la energía potencial de interacción, podemos calcularla como:

$$\hat{W}_2 = -\hat{\mu}_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar} \left( \frac{3\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2} \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2}$$

La corrección a la energía va a ser, entonces:

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B}{\hbar} \int_{exp} \varphi_{nlsjm_j}^* \left[ \left( \frac{3\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2} \right) \frac{\hat{J}_z}{|\vec{J}|^2} \right] \varphi_{nlsjm_j} d^3x d\sigma$$

$$\Delta E_n = \frac{\mu_B B \hbar^2}{\hbar} \left[ \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)\hbar^2} \right] m_j \hbar$$



$$\Delta E_n = \mu_B B \left[ \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] m_j$$

Si escribimos

$$\Delta E = \langle -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \rangle = g \frac{\mu_B}{\hbar} \langle J_z \rangle B = g \mu_B B m_j$$

$$\Delta E = g \mu_B B m_j \quad (\text{cf. con el caso siguiente}):$$

$$\text{resulta } g = \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

que es el factor de Landé. Se ve que la degeneración se rompe aún más que en el caso del acoplamiento spin-órbita, ya que cada nivel de los que calculamos en ese caso se desdobra en  $(2j+1)$  niveles, y la separación entre ellos depende del factor de Landé.

- Por ejemplo, para el estado  $2s_{1/2}$ :

$$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en dos.}$$

El factor de Landé es

$$g = \frac{\frac{3}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{3}{4}}{2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = 2$$

- Para el estado  $2p_{1/2}$ :

$$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en 2.}$$

$$g = \frac{\frac{3}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{3}{4}}{2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = \frac{2}{3}$$

- Para el estado  $2p_{3/2}$

$$-\frac{3}{2} \leq m_j \leq \frac{3}{2} \Rightarrow \text{el nivel se desdobra en 4}$$

$$g = \frac{3 \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{3}{4}}{2 \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right)} = \frac{4}{3}$$

- Si el campo es intenso ( $|\vec{B}| > 10^4 \text{ gauss}$ ), este efecto es mayor que el acoplamiento spin-órbita y, por lo tanto, se puede despreciar este acoplamiento frente al efecto del acoplamiento directo con el campo. Este efecto se denomina *efecto Paschen-Bach* o *Zeeman anómalo*:

$$\hat{W}_2 = -\left(-g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}\right) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B$$

Para calcular cómo se modifican los niveles de energía, notemos que, en este caso, el CCOC no se modifica respecto del CCOC del problema original ( $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$  forman parte del CCOC original). Por lo tanto, las autofunciones son las mismas que las de  $\hat{H}_0$ :

$$\Delta E = \frac{\mu_B B}{\hbar} \int_{esp} \varphi_{nlmsm_s}^* (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \varphi_{nlmsm_s} d^3x d\sigma = \frac{\mu_B B}{\hbar} (m + 2m_s) \hbar$$

$$\boxed{\Delta E_n = \mu_B B (m + 2m_s)}$$

En este caso, se rompe la degeneración esencial que teníamos debido a la simetría esférica del potencial coulombiano y la energía ahora también depende de la dirección del campo.

-----⊗-----

- Estos términos son, en parte, responsables de la estructura fina del espectro. Pero no son los únicos y hay muchos términos en el hamiltoniano molecular, que dan origen, además, a distintas espectroscopías. Afortunadamente, la mayoría corresponde a rangos diferentes de energía y, por lo tanto, se pueden excitar en forma separada. Les dejo, para el asombro, el hamiltoniano molecular “casi” completo:

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 & + V_o & + V_{cryst} + \\
& \text{Energía} & \text{Pot. e}^- \text{ en} & \text{Pot. e}^- \text{ en el} \\
& \text{cinética e}^- & \text{el campo} & \text{campo de cargas} \\
& & \text{del núcleo} & \text{fuera del átomo} \\
& + \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot \left[ \vec{E} \times \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_o \right) \right] + \gamma_e \hbar \vec{B}_o \cdot \vec{S} + \\
& \text{Acoplamiento} & \text{Zeeman electrónico} \\
& \text{spin-órbita e}^- & \\
& + \frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}_o + \vec{A}_o \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} A_o^2 + \\
& \text{Acoplamiento del campo magnético} \\
& \text{con el impulso angular orbital e}^- \\
& + \frac{e}{2mc} (\vec{\pi} \cdot \vec{A}_n + \vec{A}_n \cdot \vec{\pi}) + \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left[ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] + \\
& \text{Acoplamiento del momento nuclear} & \text{Acoplamiento del momento nuclear} \\
& \text{con el impulso angular orbital e}^- & \text{con el spin e}^- \text{ (estados } no s \text{)} \\
& + \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) & - \gamma_n \hbar \vec{B}_o \cdot \vec{I} & + H_Q \\
& \text{Acoplamiento del momento nuclear} & \text{Zeeman nuclear} & \text{Acoplamiento del Q nuclear con el} \\
& \text{con el spin e}^- \text{ (estados } s \text{)} & & \text{gradiente de campo eléctrico}
\end{aligned}$$