

## Estructura fina

La descripción que vimos del átomo de hidrógeno plantea al potencial electrostático como su única energía de interacción. De esta manera, los niveles de energía del átomo de hidrógeno se encuentran etiquetados por un único número cuántico (el número cuántico principal  $n$ ) y están determinados por la famosa fórmula de Bohr

$$E_n = -\frac{E_0}{2n^2}, \quad E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = mc^2 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = mc^2 \alpha^2.$$

Donde valor de la constante  $E_0$  (la constante de Rydberg) es tal que  $E_0/2 = 13,6 \text{ eV}$ . Por su parte, la constante adimensional que aparece naturalmente en esta fórmula es

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Esta constante se conoce como la *constante de estructura fina*, y fija una escala que tiene que ver con el orden de magnitud de las energías involucradas en la física atómica ordinaria y aquellas involucradas en procesos relativistas. En efecto, la energía en reposo del electrón es  $mc^2 \approx 0,511 \text{ MeV}$ , mientras las energías de los estados ligados son un factor  $\alpha^2 \approx \frac{1}{19000}$  más pequeñas ( $E_0/2 \approx 0,511 \text{ MeV}/2(137)^2 = 13,6 \text{ eV}$ ).

La fórmula de Bohr describe apropiadamente el espectro de átomos hidrogenoides con las distintas series espectroscópicas Fig. [1.1](#) (Lyman, Balmer, etc). Históricamente, poco después del descubrimiento de esas series espectroscópicas se encontró que las líneas principales tienen una *estructura fina*: casi todas las líneas están desdobladas. Esos desdoblamientos son muy pequeños comparados con las separaciones entre las líneas principales (la línea principal de la serie de Lyman tiene una energía  $\Delta E = \frac{E_0}{2} (1 - \frac{1}{4}) = 13,6 \times 3/4 \text{ eV} = 10,2 \text{ eV}$ ). Resulta entonces

que la descripción que vimos hasta ahora es incompleta, no incluye por ejemplo los efectos relativistas ni efectos de espín. La manera más rigurosa de tener en cuenta correcciones relativistas es plantear la ecuación de Dirac. Pero eso no lo haremos ahora, sólo nos restringiremos a describir las correcciones más importantes que aparecen en el espectro. De esta manera, los términos que contribuyen a estructura fina son tres:

$$\begin{aligned}
 H_{EF} &= H_{TE} + H_{Darwin} + H_{SO} \\
 &= -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{e^2\hbar^2}{8m^2c^2}4\pi\delta(\vec{r}) + \frac{1}{2}\frac{ge^2}{2m^2r^3c^2}\vec{L}\cdot\vec{S}
 \end{aligned}$$

inducen correcciones de orden  $mc^2\alpha^4$  son los que describiremos en detalle en este capítulo. Además mostraremos cómo calcular, aplicando la teoría de perturbaciones que desarrollamos antes, los desdoblamiento de niveles que producen.

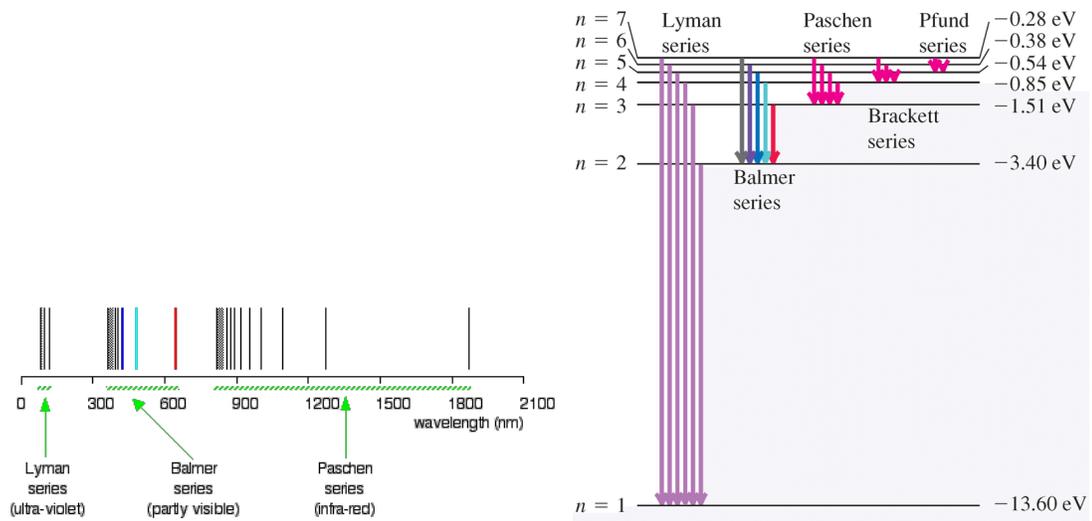


Figura 1.1: Espectro del átomo de hidrógeno con las distintas series espectrales (Lyman, Balmer, etc). La de Lyman es la que corresponde al decaimiento al nivel  $n = 1$  desde todos los otros niveles. La línea Lyman- $\alpha$  es la de mayor longitud de onda de esa serie y tiene  $\lambda_\alpha = 121,6\text{nm}$ . Esta línea corresponde a una transición con una energía  $\Delta E_2 = E_2 - E_1 = 10,2\text{eV}$ . La última línea de la serie es la que corresponde a la transición de  $13,6\text{eV}$  y tiene una longitud de onda de  $91,1\text{nm}$ . La estructura fina produce un desdoblamiento de la línea Lyman- $\alpha$  en dos líneas cuya diferencia de longitud de onda es del orden de  $10^{-5}$  veces más pequeña que  $\lambda_\alpha$ .

## 1.1. Corrección relativista en la energía cinética.

El primer término que consideraremos en la estructura fina tiene que ver con el hecho de que la energía cinética del electrón tiene una corrección debido a los

efectos relativistas. De acuerdo a la teoría de la relatividad, la energía cinética de una partícula es

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

$$\approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$$

que puede expandirse en potencias de  $p/mc$ . La primera corrección a la energía de Bohr que veremos tiene que ver con el término  $H_{TE} = -\frac{p^4}{8m^3 c^2}$ , donde  $p^4 \equiv \vec{p}^2 \cdot \vec{p}^2$ . Podemos ahora evaluar el orden de magnitud esperado para esta corrección, que compararemos con la energía típica de los niveles atómicos principales  $E_0$ . En efecto, el cociente  $H_{TE}/E_0$  resulta ser

$$\left| \frac{H_{TE}}{E_0} \right| \approx \frac{p^4}{8m^3 c^2} \frac{2m}{p^2} = \frac{p^2}{4m^2 c^2} \approx \frac{1}{4} \frac{v^2}{c^2} \approx \alpha^2,$$

donde usamos que la velocidad  $v$  en la primer órbita del átomo de Bohr es  $v/c \approx e^2/\hbar c$ . En consecuencia, como ya mencionamos, la corrección es muy pequeña comparada con la escala de 13,6 eV (es decir, es de alrededor de  $10^{-4}$  eV, que corresponde a una frecuencia típica de decenas de GHz, microondas) y usaremos teoría de perturbaciones para estimarla.

## 1.2. Tamaño finito del electrón: término de Darwin.

Teniendo en cuenta los efectos relativistas, el electrón no puede considerarse una partícula puntual. En efecto, es imposible localizar una partícula de masa  $m$  por debajo de una longitud del orden de la longitud de onda de Compton. El argumento heurístico en el que se fundamenta esta afirmación es que para localizar una partícula por debajo de una longitud  $\lambda_C$  se necesita utilizar fotones que tienen una energía  $\hbar\omega$  que es mayor que la necesaria para crear un par de partículas (en consecuencia, en ese límite no tiene sentido la teoría para una única partícula). Esta longitud es  $\lambda_C = \frac{\hbar}{mc}$ . Teniendo en cuenta lo anterior, para entender esta corrección, podemos suponer que el electrón es una nube de carga localizada alrededor de un cierto punto  $\vec{r}$  de radio  $\lambda_C$ , que interactúa con el potencial electrostático producido por el átomo.

La energía potencial coulombiana de un electrón como partícula puntual en una posición  $\vec{r}$  respecto del núcleo es igual a  $V = (-e)\Phi(\vec{r}) = -e^2/r$ , y llamaremos  $V_{int}$  a la energía potencial del electrón tomado como una distribución de carga centrada en el punto  $\vec{r}$ . Este potencial se obtiene simplemente integrando el potencial anterior por la densidad de carga  $\rho(\vec{u})$  de la nube:

$$V_{int} = \int d^3\vec{u} \rho(\vec{u}) \Phi(\vec{r} + \vec{u}),$$

donde  $\vec{u}$  es un vector que tiene origen en  $\vec{r}$ . Como la carga se encuentra localizada dentro de un radio  $\lambda_C$ , desarrollaremos la expresión a segundo orden alrededor de

$\vec{u} = 0$ :

$$\Phi(\vec{r} + \vec{u}) = \Phi(\vec{r}) + \sum_j \partial_j \Phi \Big|_{\vec{r}} u_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \partial_{jk} \Phi \Big|_{\vec{r}} u_j u_k + \dots$$

siendo  $u_j$  las coordenadas de  $\vec{u}$ . Reemplazando esta expresión en el potencial de interacción e integrando, observamos que en el segundo término aparece la corrección al potencial de interacción:

$$\begin{aligned} V_{int} &= -e \Phi(\vec{r}) + \frac{1}{6} \nabla^2 \Phi(\vec{r}) \int d^3 \vec{u} \rho(\vec{u}) u^2, \\ &= V + \Delta V \end{aligned}$$

Para llegar a esta expresión usamos que  $-e = \int d^3 \vec{u} \rho(\vec{u})$ , la integral del segundo término es cero por simetría esférica y por lo tanto en la tercera integral sólo son diferentes de cero los términos  $u_j^2$ . Ahora podemos suponer que la carga del electrón se encuentra distribuida uniformemente sobre la esfera de radio  $\lambda_C$ . De esta manera, la densidad queda definida como  $\rho(\vec{r}) = -e / (\frac{4}{3} \pi \lambda_C^3)$  si  $|\vec{r}| \leq \lambda_C$  y  $\rho(\vec{r}) = 0$  fuera de la esfera. Es fácil ver entonces que si hacemos la integral obtenemos que el término de corrección es:  $\Delta V = -e \lambda_C^2 \nabla^2 \Phi(\vec{r}) / 10 = (\hbar^2 / m^2 c^2 10) \nabla^2 V(\vec{r})$ . Los factores numéricos exactos que acompañan a esta expresión sólo pueden ser deducidos a partir de la ecuación de Dirac. Y en efecto, el resultado que obtuvimos se asemeja al que se obtiene a partir de la ecuación de Dirac, que se conoce como término de Darwin:

$$H_{Darwin} = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{r}).$$

Luego, reemplazando  $V(\vec{r}) = -e^2/r$ , resulta ser:

$$H_{Darwin} = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi e^2 \delta(\vec{r}).$$

Para evaluar el orden de magnitud de este término podemos tomar su valor medio para los autoestados de energía. Este valor resulta ser diferente de cero solamente para estados en los cuales la función de onda en el origen es no nula. Si analizamos estas funciones podemos ver que son tales que  $\Psi_{n,l,m_l} \propto r^l L_{n-l-1}(r)$  donde  $L_{n-l-1}$  es un polinomio de grado  $n-l-1$ . En consecuencia, el término de Darwin solamente afecta estados con  $l = 0$  (los llamados estados  $s$ ). De esta manera, el cociente entre el valor típico del término de Darwin comparado con el valor típico de la energía atómica es:

$$\left| \frac{H_{Darwin}}{E_0} \right| \simeq \frac{\lambda_C^2}{E_0} e^2 |\Psi_n(0)|^2.$$

Teniendo en cuenta que la integral del módulo cuadrado de la función de onda sobre una esfera de radio igual al radio de Bohr  $a_0 = \hbar^2 / m e^2$  debe ser igual a uno, podemos estimar que  $|\Psi_n(0)|^2 a_0^3 \approx 1$  y dado que  $E_0 = e^2 / a_0$ , tenemos que entonces

$$\left| \frac{H_{Darwin}}{E_0} \right| \simeq \frac{\lambda_C^2}{a_0^2} = \alpha^2.$$

### 1.3. Acoplamiento espín órbita

Existe un tercer efecto relativista que aparece naturalmente en el átomo de Hidrógeno. Como dijimos, el electrón tiene espín, y por lo tanto tiene un momento magnético asociado que es

$$\vec{\mu}_e = -\frac{ge}{2mc} \vec{S}$$

donde  $g$  es el factor giromagnético del electrón (cuyo valor es  $g \simeq 2$ ). El electrón se mueve en las cercanías del núcleo, que genera un potencial electrostático, que da lugar a un campo eléctrico que puede escribirse como  $\vec{E} = \frac{e}{r^2} \vec{e}_r$ . Podemos ahora apelar a un simple argumento clásico. Siendo que el electrón se mueve respecto del núcleo con una velocidad  $\vec{v}$ , y en el sistema de referencia del núcleo el campo eléctrico es  $\vec{E}$  (y el magnético es nulo), en el sistema de referencia del electrón se observará un campo magnético

$$\vec{B}' = -\frac{1}{c} \vec{v} \wedge \vec{E}.$$

En consecuencia, como el electrón viaja en un campo magnético, habrá una interacción entre su momento magnético y dicho campo. De esta manera, podemos obtener una aproximación semiclásica a la corrección que aparece debido a este hecho. Esta interacción está descrita por un Hamiltoniano de la forma

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{SO} &= -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}' \\ &= -\frac{ge}{2mc^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{E}) \\ &= -\frac{ge^2}{2mc^2 r^3} \vec{S} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{r}) \\ &= \frac{ge^2}{2m^2c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \end{aligned}$$

Este argumento simple, conduce al resultado correcto a menos de un factor 2, que aparece cuando uno hace el pasaje en forma correcta al sistema de referencia del electrón (que no se mueve en forma rectilínea ni uniforme). Entonces, el Hamiltoniano correcto que describe el acoplamiento *espín-órbita* es el siguiente:

$$H_{SO} = \frac{1}{2} \frac{ge^2}{2m^2c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}.$$

La estimación del orden de magnitud de este término es también simple.  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  son del orden de  $\hbar$ , si lo comparamos contra la energía  $E_0$  como hicimos anteriormente:

$$\left| \frac{H_{SO}}{E_0} \right| \simeq \frac{e^2}{m^2c^2 a_0^3} \hbar^2 \frac{a_0}{e^2} = \alpha^2$$

En consecuencia, este término también tiene una magnitud  $\alpha^2$  veces menor que las energías típicas de  $H_0$ .

## 1.4. Estructura fina del nivel $n = 2$ del átomo de Hidrógeno

Veamos cómo debemos aplicar la teoría de perturbaciones que aprendimos en el capítulo anterior para calcular el efecto de las correcciones relativistas sobre la estructura del nivel  $n = 2$  del átomo de Hidrógeno. Los cálculos que haremos aquí pueden generalizarse fácilmente a niveles más altos. La teoría de Bohr nos dice que este nivel tiene una energía  $E_2 = -E_0/8 = -e^2/8a_0 = -3,4$  eV. Asimismo, la degeneración de este estado es  $g_2 = 2 \times 4$ , donde el primer factor 2 se origina en los grados de libertad de espín y el factor  $n^2 = 4$  proviene de los estados orbitales. En efecto, el estado  $n = 2$  tiene subniveles degenerados que, en notación espectroscópica, se denominan  $2s$  ( $n = 2, l = 0, m_l = 0$ ) y  $2p$  ( $n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, 1$ ). Los subespacios  $2s$  y  $2p$  tienen dimensión  $\dim(2s) = 2$  y  $\dim(2p) = 6$  debido a la existencia del espín del electrón.

De esta manera, para calcular el efecto de la perturbación  $H_{EF}$  sobre el nivel  $n = 2$  tenemos que escribir la matriz de este operador restringida a dicho subespacio. Haremos eso en lo que sigue, atacando cada uno de los términos por separado.

1. *Corrección relativista en la energía cinética.* Recordemos que este término está representado por el Hamiltoniano

$$H_{TE} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2}(H_0 - V)^2,$$

donde  $V = -\frac{e^2}{r}$  es la energía de interacción electrostática entre el electrón y el núcleo. Esta expresión resulta útil para calcular los elementos de matriz de este operador ya que, si nos restringimos al subespacio  $n = 2$  podemos escribir

$$H_{TE} = -\frac{1}{2mc^2}(E_2^2 - 2E_2V + V^2).$$

En consecuencia, solamente tenemos que calcular los elementos de matriz de los operadores  $V$  y  $V^2$  en este subespacio. Es evidente que la matriz de estos dos operadores será *diagonal* en la base de los estados  $|n, l, m_l, m_s\rangle$  ya que ambos operadores son escalares (y conmutan con  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ ). Esto es interesante, porque estamos diciendo que la perturbación ya es diagonal en la base de autoestados para todo  $n$  y simplemente el valor medio de la perturbación sobre cada estado nos dará la corrección. Para hacer el cálculo podemos recordar que los estados del átomo de hidrógeno son tales que

$$\begin{aligned} \langle n, l, m_l, m_s | V | n, l, m_l, m_s \rangle &= -\frac{e^2}{n^2 a_0} = 2E_2 \\ \langle n, l, m_l, m_s | V^2 | n, l, m_l, m_s \rangle &= \frac{e^4}{n^3 (l + \frac{1}{2}) a_0^2} = (E_2)^2 \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \end{aligned}$$

En consecuencia, la corrección al segundo nivel de energía para cada  $l$  resulta ser:

$$\begin{aligned}\delta E_{2,TE} &= -\frac{1}{mc^2} \frac{e^4}{128a_0^2} \left( -3 + \frac{8}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\frac{1}{128} \left( -3 + \frac{8}{l + \frac{1}{2}} \right) mc^2 \alpha^4.\end{aligned}$$

De esta manera, como vimos, cuando restringimos la matriz de  $H_{TE}$  al subespacio  $n = 2$  obtenemos:

$$H_{TE} = \begin{pmatrix} b_{2s} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_{2s} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{2p} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{2p} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{2p} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{2p} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{2p} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{2p} \end{pmatrix}.$$

donde las constantes  $b_{2s}$  y  $b_{2p}$  resultan ser las correcciones a las energías de los niveles  $2s$  y  $2p$ :

$$b_{2s} = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4, \quad b_{2p} = -\frac{7/3}{128} mc^2 \alpha^4.$$

Esta término, por lo tanto, rompe parcialmente la degeneración.

2. *Término de Darwin.* Como vimos, el término de Darwin tiene la forma:

$$H_{Darwin} = \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi \delta(\vec{r})$$

Por lo tanto, la matriz de este operador restringida a los subespacios con  $n$  fijo, al igual que en el caso anterior, es *diagonal*. Esto se observa debido a que no conecta valores distintos de  $l$  ni de  $m$  ni de  $m_s$  porque conmuta con  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{L}_z$  y  $\vec{S}$ . Asimismo, el elemento de matriz es proporcional al valor de la función de onda en el origen que, como vimos, es sólo diferente de cero para  $l = 0$ . Para calcularlo podemos recordar que

$$\Psi_{n,0,0}(0) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{na_0} \right)^{3/2}, \quad \Psi_{n,l,m}(0) = 0 \text{ si } l \neq 0.$$

En consecuencia, la matriz del Hamiltoniano de Darwin, restringida al subespacio  $n = 2$  es una matriz de  $8 \times 8$  que tiene la forma

$$H_{Darwin} = \begin{pmatrix} a_{2s} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{2s} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

de manera que sólo habrá corrección en la energía del nivel  $2s$  igual a:

$$\begin{aligned} a_{2s} &= \frac{e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi |\Psi_{2,0,0}(0)|^2 \\ &= \frac{e^2}{16a_0} \frac{\lambda_C^2}{a_0^2} = \frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 = \frac{8}{128} mc^2 \alpha^4. \end{aligned}$$

3. *Acoplamiento espín órbita.* Recordemos que el Hamiltoniano en este caso es

$$H_{SO} = \frac{1}{2} \frac{ge^2}{2m^2 r^3 c^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Para calcular los elementos de matriz de este operador, conviene usar la identidad que relaciona al momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ :

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

Como usaremos esta identidad dentro de los subespacios con  $l = 1, 0$  y en ambos casos tenemos  $s = 1/2$  podremos reemplazar

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right).$$

Ahora podemos notar que el término  $H_{SO}$  es *diagonal* en los subespacios de energía con  $n$  fijo, pero en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$  (donde  $s = 1/2$  está implícito). Sin embargo, veremos a continuación, que podremos evaluar las correcciones relativistas anteriores junto con la de espín órbita, ya que las precedentes también resultan ser diagonales en esta base. En este caso, será suficiente con evaluar los valores medios en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$  para obtener las correcciones a la energía:

$$\delta E_{2,SO} = \frac{g\hbar^2 e^2}{8m^2 c^2} \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \langle n, l, j, m_j | \frac{1}{r^3} | n, l, j, m_j \rangle$$

Para avanzar en este cálculo basta conocer los valores medios del operador  $1/r^3$ , que resultan ser

$$\langle n, l, j, m_j | \frac{1}{r^3} | n, l, j, m_j \rangle = \frac{1}{n^3 a_0^3} \frac{1}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}.$$

Recopilando estos resultados finalmente obtenemos que

$$\delta E_{2,SO} = mc^2 \alpha^4 \frac{g}{8n^3} \frac{(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4})}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}.$$

Para el caso de  $n = 2$  tenemos dos subniveles. En el nivel  $2s$  se cumple que  $l = 0$  y  $j = 1/2$ , en consecuencia, la corrección se anula. En cambio, en el nivel  $2p$ , cuya degeneración es  $g_{2p} = 6$  tenemos dos subniveles: uno con  $j = 3/2$  (y dimensión  $\dim(2p_{3/2}) = 4$ ) y otro con  $j = 1/2$  (cuya dimensión es  $\dim(2p_{1/2}) = 2$ ). Entonces, la matriz del operador  $H_{SO}$ , en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$  para  $n = 2$  es

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{2p_{1/2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{2p_{1/2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{2p_{3/2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{2p_{3/2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{2p_{3/2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{2p_{3/2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{2p_{3/2}} \end{pmatrix}$$

donde el valor de los coeficientes  $c_{2p_{1/2}}$  y  $c_{2p_{3/2}}$  nos da la corrección a primer orden de la energía en el nivel  $2p$

$$c_{2p_{1/2}} = -\frac{4g}{3} \frac{1}{128} mc^2 \alpha^4, \quad c_{2p_{3/2}} = \frac{2g}{3} \frac{1}{128} mc^2 \alpha^4.$$

Como vemos, la degeneración del nivel  $2p$  se rompe parcialmente.

*Resumen de las correcciones.* Estamos en condiciones de resumir los resultados y obtener la corrección de las energías del nivel  $n = 2$ . En primer término conviene sumar las expresiones correspondientes a los Hamiltonianos de Darwin y a la corrección relativista de la energía cinética. Estos resultan ser:

$$H_{Darwin} + H_{TE} = -\frac{mc^2 \alpha^4}{128} \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ , m_l 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7}{3} \end{pmatrix}$$

Esta matriz, se encuentra escrita en la base  $|n, l, m_l, m_s\rangle$ , sin embargo podemos notar que para los subespacios de  $l = 0$  y  $l = 1$  resulta ser proporcional a la identidad. Dado que es proporcional a la identidad para subespacios con  $n$  y  $l$  fijos, también lo será en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$ . Por lo tanto, podemos sumar las tres contribuciones en forma sencilla en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$ . De esta manera, los tres términos que contribuyen a la estructura fina, en la base formada por los estados de la forma  $|n, l, j, m_j\rangle$  para el subespacio  $n = 2$  es:

$$H_{EF} = -\frac{mc^2\alpha^4}{128} \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{7+4g}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7+4g}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7-2g}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7-2g}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7-2g}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7-2g}{3} \end{pmatrix}$$

Como vemos, cuando  $g = 2$ , los niveles  $2s_{1/2}$  y  $2p_{1/2}$  tienen la misma corrección en energía:

$$\Delta E_{j=1/2} = -\frac{5}{128}mc^2\alpha^4.$$

Por otra parte, el nivel  $2p_{3/2}$  tiene un corrimiento diferente dado por

$$\Delta E_{j=3/2} = -\frac{1}{128}mc^2\alpha^4.$$

El subnivel con menor energía pasa a ser aquel con  $j = 1/2$  y tiene degeneración  $\dim(2s_{1/2}) + \dim(2p_{1/2}) = 4$ . El siguiente nivel tiene una energía mayor y también tiene dimensión  $\dim(2p_{3/2}) = 4$ . La diferencia entre la energía de estos dos subniveles es  $\Delta E_{1/2,3/2} = -mc^2\alpha^4/32$ .

Vimos entonces que la corrección relativista y de Darwin rompen la simetría del nivel  $n = 2$ , separándolos en niveles con  $l$  diferentes, pero es el acoplamiento spin-órbita que agrupa los niveles para mismo valor de  $j$ . De esta manera, la energía depende únicamente de  $n$  y  $j$ , pero no de  $l$ . Esto es así para cualquier nivel, en efecto, esto puede comprobarse a partir de la solución exacta a la ecuación de Dirac. Por otro lado, existe otro rompimiento de simetría entre los niveles  $j=1/2$  (que no veremos en el curso) y es debido a las fluctuaciones del campo eléctrico en vacío, *corrimiento Lamb*, de orden  $mc^2\alpha^5$ . En la Fig. 1.2 se muestra un resumen de las correcciones para el nivel  $n = 2$  que analizamos hasta ahora. En el próximo capítulo veremos desdoblamiento de niveles extra que aparecen al tener en cuenta el espín del protón del núcleo, lo que se conoce como estructura hiperfina.

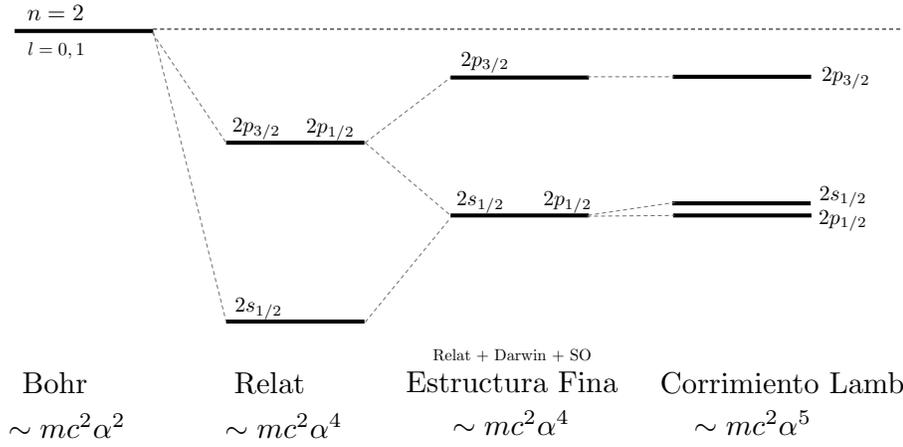


Figura 1.2: Estructura de niveles para el átomo de Hidrógeno con  $n = 2$  de acuerdo a las correcciones que estudiamos. El Hamiltoniano de estructura fina induce correcciones de orden  $mc^2\alpha^4$  y separa la energía del nivel  $n = 2$  en función del momento angular total  $j$ . Luego, los niveles con  $j = 1/2$  son separados al considerar las fluctuaciones del campo electromagnético en vacío, este corrimiento Lamb es de orden  $mc^2\alpha^5$ .

## 1.5. Efecto Zeeman

En el capítulo anterior estudiamos lo que sucede al aplicar un campo eléctrico externo sobre el espectro del átomo de hidrógeno (efecto Stark), y en la sección anterior analizamos qué sucede con los campos magnéticos internos. A continuación analizaremos qué sucede con los niveles de energía al aplicar un campo magnético externo. El *efecto Zeeman* fue descubierto en 1896 Pieter Zeeman, hecho le valió el premio Nobel a principios del siglo XX, al observar que las líneas espectrales se separan cuando se aplica un campo magnético externo. Este efecto tiene diversas aplicaciones relacionadas principalmente con la espectroscopía.

Como vimos, un campo magnético uniforme  $\vec{B}_0 = B_0\vec{z}$  interactúa con los diferentes momentos magnéticos presentes en el átomo, que para nosotros serán el correspondiente al espín  $\vec{\mu}_e = -ge\vec{S}/2mc$  del electrón, y el debido al momento angular orbital  $\vec{\mu}_L = -e\vec{L}/2mc$ . De esta manera, usando  $g \simeq 2$  para el electrón, el Hamiltoniano de interacción resulta ser:

$$\begin{aligned}
 H_{Zeeman} &= -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_e)\vec{B}_0 \\
 &= \frac{eB_0}{2mc}(L_z + 2S_z).
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

Esta interacción no depende únicamente de  $\vec{J}$  y no resulta ser diagonal en la base  $|n, l, j, m_j\rangle$ , pero sí lo es en la base  $|n, l, m_l, m_s\rangle$ . Dado que estamos interesados en evaluar lo que sucede con los niveles del átomo de hidrógeno, tenemos que tener en cuenta además el Hamiltoniano de la de estructura fina que sí es diagonal en la

base  $|n, l, j, m_j\rangle$ .

$$H = H_H + H_{EF} + H_{Zeeman}$$

donde  $H_H$  es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, dado que el  $H_{EF}$  y  $H_{Zeeman}$  no conmutan, entonces no resulta ser tan directo evaluar sus contribuciones en simultáneo. Para ello, recurriremos a la teoría de perturbaciones y evaluaremos dos situaciones diferentes. En primer lugar, al estudiar la estructura fina vimos que existe un campo magnético  $\vec{B}$  asociado al acoplamiento espín órbita. Tomaremos entonces dos límites: campo débil  $B_0 \ll B$  donde domina la interacción espín órbita, y campo intenso  $B_0 \gg B$ . De esta manera, podemos pensar que la intensidad del campo magnético aplicado nos determinará qué parte del Hamiltoniano ( $H_{EF}$  o  $H_{Zeeman}$ ) será la preponderante. En el caso intermedio, deberemos utilizar ambos Hamiltonianos y diagonalizar al sistema en el nivel correspondiente.

### Campo magnético débil

Cuando el campo magnético sea débil, consideraremos  $H_{EF}$  como una perturbación, y  $H_0 = H_H + H_{EF}$  será el Hamiltoniano “sin perturbar”.

$$H = H_0 + H_{Zeeman}$$

Dada que las energías de  $H_0$  dependen de  $n$  y  $j$ , como vimos anteriormente, usaremos teoría de perturbaciones en el caso degenerado. De manera que para evaluar la corrección del nivel  $n$  tendremos que calcular los siguientes elementos de matriz:

$$\frac{eB_0}{2mc} \langle n, l, j, m_j | L_z + 2S_z | n, l', j, m'_j \rangle. \quad (1.2)$$

Ya que, como vimos,  $H_{EF}$  también resulta ser diagonal en esta base para subespacios con  $n$  fijo. Pero siendo que  $L_z + 2S_z$  conmuta con  $L^2$  y con  $J_z$ , estos elementos de matriz son cero a menos que  $l = l'$  y  $m_j = m'_j$ , de manera que sólo los elementos diagonales serán relevantes. Además podemos escribir  $L_z + 2S_z = J_z + S_z$  y por lo tanto la expresión anterior se reduce a:

$$\frac{eB_0}{2mc} \left( \hbar m_j + \langle n, l, j, m_j | S_z | n, l, j, m_j \rangle \right). \quad (1.3)$$

Existen diferentes maneras de obtener este elemento de matriz en forma general. Pero dado que  $s = 1/2$ , una forma simple es representando los estados  $|n, l, j, m_j\rangle$  en la base  $|n, l, s, m_l, m_s\rangle \equiv |n, m_l, m_s\rangle$  utilizando los coeficientes de Clebsh-Gordan:

$$\left| n, l, l \pm \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} \left| n, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} \left| n, m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

De esta manera:

$$\left\langle n, l, l \pm \frac{1}{2}, m_j \left| S_z \right| n, l, l \pm \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left( \frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1} \right) + \frac{\hbar}{2} \left( \frac{-l \pm m_j - \frac{1}{2}}{2l+1} \right) = \frac{\pm m_j \hbar}{2l+1}$$

Por lo tanto, incluyendo esto en la Ec. (1.3) llegamos a que la corrección a primer orden debido al campo magnético es  $E_{n,j,m_j}^{(1)} = \frac{e\hbar}{2mc} B_0 m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right)$ , que luego de expandir la suma en el segundo factor y usando que los valores posibles de  $j = l \pm 1/2$ ,

$$E_{n,j,m_j}^{(1)} = \frac{e\hbar}{2mc} B_0 m_j \left(\frac{2j+1}{2l+1}\right) = \mu_B B_0 g_J m_j$$

donde  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \simeq 5,788 \times 10^{-5}$  eV/T es el magnetón de Bohr y  $g_J$  el factor de Landé para  $s = 1/2$ . Podemos notar entonces que el efecto del campo magnético es romper la degeneración en  $j$  desdoblado ese nivel  $2j + 1$  niveles diferentes.

### Campo magnético fuerte (efecto Paschen-Back)

En este caso,  $H_0 = H_H + H_{Zeeman}$  será el Hamiltoniano “sin perturbar” y tomaremos  $H_{EF}$  como una perturbación:

$$H = H_0 + H_{EF}$$

Siendo que  $H_{Zeeman}$  es diagonal en la base desacoplada  $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$  y que estos estados son autoestados también de  $H_H$ , el Hamiltoniano  $H_0$  es diagonalizado exactamente en esta base y sus energías son:

$$E_{n,l,m_l,m_s}^{(0)} = -\frac{E_0}{2n^2} + \frac{eB_0}{2mc} (m_l + 2m_s).$$

Este es el principal efecto del campo magnético fuerte, por completitud mostraremos cómo obtener las correcciones  $E_{EF}^{(1)}$  debido a la estructura fina en este caso. De la última ecuación, podemos ver que el campo induce la desaparición de alguna degeneración pero no completamente. En efecto, para un dado  $n$ , tenemos la misma energía en algunos casos, para diferentes valores de  $l$ , por ejemplo,  $E_{2,0,0,1/2}^{(0)} = E_{2,1,0,1/2}^{(0)}$ . La condición que nos define el subespacio degenerado para un dado  $n$  es, de acuerdo a la expresión para la energía,  $m_l + 2m_s = \text{constante}$ . Para resolver el problema entonces, tendremos que diagonalizar a  $H_{EF}$  en los subespacios degenerados. Podemos notar además que, como vimos en la sección anterior,  $H_{EF}$  no mezcla estados con diferentes  $l$ . De esta manera, por lo pronto, será necesario evaluar elementos de la forma

$$\langle n, l, s, m_l, m_s | H_{EF} | n, l, s, m'_l, m'_s \rangle, \quad (1.4)$$

bajo la condición  $m_l + 2m_s = m'_l + 2m'_s$  que caracteriza a los subespacios degenerados. Como vimos, las correcciones relativistas son diagonales en esta base y el resultado de esta contribución lo podemos encontrar en la sección anterior. De manera que sólo necesitamos evaluar los elementos de matriz de la parte de interacción espín órbita:  $H_{SO} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} / r^3 = (L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) / r^3$ . Este operador no es diagonal en la base desacoplada, pero afortunadamente lo es en cada subespacio degenerado (esto es sencillo de ver a partir de escribir los operadores momento angular en  $x$

e  $y$  como operadores de subida y bajada, y luego evaluar los elementos de matriz bajo la condición de degeneración). De esta manera, siendo que mostramos que la corrección se obtiene a partir de  $E_{EF}^{(1)} = \langle H_{TE} \rangle + \langle H_{Darwin} \rangle + \langle H_{SO} \rangle$ , sólo nos resta entonces calcular  $\langle H_{SO} \rangle$  a partir los elementos de matriz *diagonales* de  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  en la base  $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$ . En este caso podemos mostrar fácilmente que

$$\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = \langle L_x \rangle \langle S_x \rangle + \langle L_y \rangle \langle S_y \rangle + \langle L_z \rangle \langle S_z \rangle = \langle L_z \rangle \langle S_z \rangle = \hbar^2 m_l m_s,$$

ya que por ejemplo para autoestados de  $L_z$ ,  $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$ . Finalmente calculando  $\langle r^{-3} \rangle$  la contribución por el acoplamiento spin órbita resulta ser:

$$\langle H_{SO} \rangle = mc^2 \alpha^4 \frac{1}{2n^3} \frac{m_l m_s}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}.$$