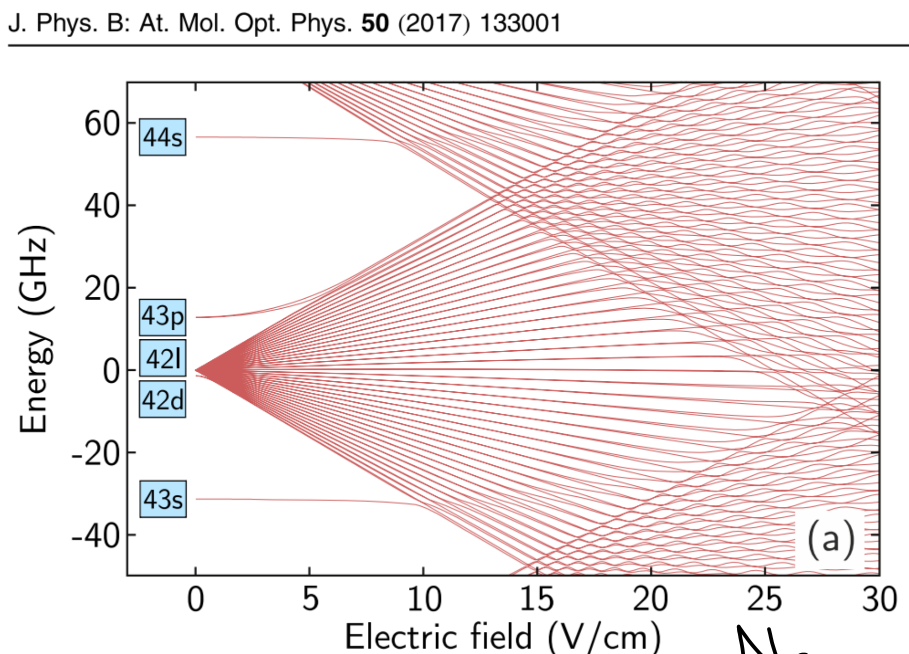
En general

$$H(t) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left[\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i,t)\right]^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_{i<j=1}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

$$+\sum_{i=1}^{N} e\vec{r}_i\cdot\underline{\vec{\mathcal{E}}_{ext}} + \sum_{i=1}^{N}\left(g_s\frac{e}{2m}\right)\vec{S}_i\cdot\underbrace{\nabla\times\vec{A}}_{\vec{B}}(\vec{r}_i,t)$$

(Norma de Coulomb)

Al considerar sólo campo eléctrico estático:
(externo)



Na

$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r}$

Interacción con campos magnéticos estáticos: efecto Zeeman

Camo magnético estático y homogéneo

constante

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \nabla\times\vec{A}$$

Para hidrógeno (masa nuclear infinita)

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} + e\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + g_s \frac{e}{2m}\left(\vec{\nabla}\times\vec{A}\right)\cdot\vec{S}$$

Factor g_s de Landé $g_s = 2$

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e\,\vec{p}\cdot\vec{A}}{2m} + \frac{e\,\vec{A}\cdot\vec{p}}{2m} + \underbrace{\frac{e^2}{2m}\vec{A}^2} + \frac{e}{m}\left(\vec{\nabla}\times\vec{A}\right)\cdot\vec{S}$$

$-i\hbar\nabla$ $\qquad$ $-i\hbar\nabla$

$$\left(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p}\right)\psi(\vec{r}) = \vec{p}\cdot\left(\vec{A}\psi\right) + \vec{A}\cdot\left(\vec{p}\psi\right)$$

$$= -i\hbar\left(\psi\, \cancelto{0}{\vec{\nabla}\cdot\vec{A}} + \vec{A}\cdot\left(\vec{\nabla}\psi\right) + \vec{A}\cdot\left(\vec{\nabla}\psi\right)\right)$$

$$= 2\vec{A}\cdot\vec{p}$$

$$\frac{e}{2m}\left(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p}\right) = \frac{\cancel{2}\,e\vec{A}\cdot\vec{p}}{\cancel{2}m} \underset{\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r}}{=} \frac{e}{2m}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)\cdot\vec{p} = \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot\left(\vec{r}\times\vec{p}\right)$$

$$= \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot\vec{L}$$

$$= \frac{\mu_B}{\hbar}\vec{B}\cdot\vec{L}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

El término cuadrático

$$\frac{e^2}{2m}A^2 = \frac{e^2}{8m}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)^2 = \frac{e^2}{8m}\left[B^2r^2 - \left(\vec{B}\cdot\vec{r}\right)^2\right]$$

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{H_0} + \underbrace{\xi(\vec{r})\,\vec{L}\cdot\vec{S}}_{H_{SO}} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L}+2\vec{S}\right)\cdot\vec{B}}_{H_Z} + \underbrace{\frac{e^2}{8m}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)^2}_{H_D}$$

(antes no estaba)

diamagnético

$$\frac{E_{diamagnético}}{E_{Zeeman}} = \frac{n^4}{Z^2}10^{-6}B$$

en Teslas

considerando $\langle r^2\rangle$

(sólo importa para estados de Rydberg o en $B \gg 1$ como en estrellas de neutrones)

Para átomos multielectrónicos (ignorando el término diamagnético)

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^{N}\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L}_i + 2\vec{S}_i\right)\cdot\vec{B} + \sum_{i=1}^{N}\xi(r_i)\,\vec{L}_i\,\vec{S}_i$$

$\vec{L} = \sum\vec{L}_i \; ; \; \vec{S} = \sum\vec{S}_i$

$$\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L}+2\vec{S}\right)\cdot\vec{B} \qquad \bar{A}\,\vec{L}\cdot\vec{S}$$

En acoplamiento $\vec{L}\cdot\vec{S}$ habíamos visto que

$$\langle \gamma L M_L S M_S | \sum_{i=1}^{N}\xi(r_i)\vec{L}_i\cdot\vec{S}_i | \gamma L M_L' S M_S'\rangle = \bar{A}\langle \gamma L M_L S M_S | \vec{L}\cdot\vec{S} | \gamma L M_L' S M_S'\rangle$$

El tratamiento perturbativo depende de cómo se comparan

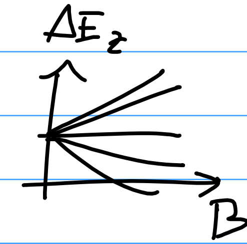
$$H_z = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})\cdot\vec{B} \quad \text{y} \quad H_{so} = \bar{A}\,\vec{L}\cdot\vec{S}$$

para $\vec{B} = B\hat{z}$ $\quad \left(\frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)B\right)$

- Campos muy fuertes: Podemos ignorar $\bar{A}\vec{L}\cdot\vec{S}$

En la base $|\gamma L M_L S M_S\rangle$

$$\Delta E_z = \mu_B (M_L + 2M_S) B$$



Tomando $\bar{A}\vec{L}\cdot\vec{S}$ como perturbación

$$\bar{A}\langle \gamma L M_L S M_S | \vec{L}\cdot\vec{S} | \gamma L M_L S M_S\rangle = \bar{A}\hbar^2 M_L M_S$$

$$L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$$

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

$$L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$$

$$\Delta E_z + \Delta E_{so} = \mu_B (M_L + 2M_S) B + \bar{A}\hbar^2 M_L M_S$$

- Campos débiles: La base buena es

$$|\gamma L S J M_J\rangle$$

$$\langle \gamma L S J M_J | \bar{A} \vec{L}\cdot\vec{S} | \gamma L S J M_J \rangle$$

$$= \frac{\bar{A}\hbar^2}{2}\left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right)$$

Ahora la perturbación

$$\Delta E_z = \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle \gamma L S J M_J | \underbrace{L_z + 2S_z}_{\substack{J_z + S_z \\ \uparrow}} | \gamma L S J M_J \rangle$$

$$= \frac{\mu_B B}{\hbar}\left(\hbar M_J + \langle \gamma L S J M_J | S_z | \gamma L S J M_J \rangle \right)$$

Usando el teorema de la proyección

$$\langle L S J M_J | \vec{V} | L S J M_J \rangle = \frac{\langle L S J M_J | (\vec{V}\cdot\vec{J}) | L S J M_J \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} \langle L S J M_J | \vec{J} | L S J M_J \rangle$$

$$\vec{S} = \vec{V}$$

$$(\vec{J} - \vec{S})^2 = S^2 + J^2 - 2S\cdot J \;\Rightarrow\; \vec{S}\cdot\vec{J} = \tfrac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$$

$$\underset{L^2}{\uparrow}$$

$$\langle L S J M_J | S_z | L S J M_J \rangle = \frac{\langle L S J M_J | \vec{S}\cdot\vec{J} | L S J M_J \rangle \hbar M_J}{\hbar^2 J(J+1)}$$

$$= \frac{\hbar M_J}{2J(J+1)}\left(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \right)$$

$$\Delta E_{SO+Z} = \frac{\hbar^2 \bar{A}}{2}\left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right) + \hbar M_J g_J B$$

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