Interacción de átomos multielectrónicos con campos eléctricos estáticos.

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^{N} \vec{d}^{(i)} = \sum_{i=1}^{N} -e\vec{r}_i$$

- $\vec{D}$ es un operador impar

Si cambiamos $\{\vec{r}_i\}_{i=1}^{N} \rightarrow \{-\vec{r}_i\}_{i=1}^{N} \Rightarrow \vec{D} \rightarrow -\vec{D}$

$\therefore$ $\vec{D}$ sólo acopla estados de paridad opuesta.

- En átomos alcalinos, la paridad del estado esta determinada por el e^- de valencia solamente.

- $\vec{D}$ es un operador vectorial.
(podemos usar Wigner-Eckart)

Teorema de Wigner-Eckart:

Si $T_q^{(k)}$ es un operador tensorial de rango k con componente q

elemento de matriz reducido.

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{2k} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle \langle j m | j' m' ; k q \rangle$$

no depende de m, m', q

$k \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$ $\left(0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots\right)$

hay $2k+1$ valores posibles de q.

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = \frac{(\alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j')}{\sqrt{2j+1}} \langle jm | j'm'; kq \rangle$$

Para operadores vectoriales como el dipolar $k=1$.

$$\langle \gamma' L' M_L S' M_s' | D_q | \gamma L M_L S M_S \rangle =$$

$$\delta_{S'S}\,\delta_{M_s' M_s} \langle \gamma' L' M_L' | D_q | \gamma L M_L \rangle =$$

$$\delta_{S'S}\,\delta_{M_s' M_s} \frac{(\gamma' L' \| \vec{D} \| \gamma L)}{\sqrt{2L'+1}} \langle L' M_L' | L M_L ; 1 q \rangle$$

Esto es $\neq 0$ si $|L-1| \leq L' \leq L+1$, $M_L + q = M_L'$

- ¿Cómo $\langle \gamma' L' M_L' | D_q | \gamma L M_L \rangle$ se convierte en un elemento de matriz sobre una so partícula?

Ejemplo:

$$\langle \gamma' L' M_L' | D_q | \gamma L M_L \rangle = \langle 1s^2 2s^2 2p^6 3s\, M_L' | D_q | 1s^2 2s^2 2p^6 3p\, M_L \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} {}_1\langle 1s\, \overset{m_L}{0} \overset{m_s}{\downarrow} | \cdots & {}_1\langle 1s\, 0 \uparrow | & \cdots & {}_1\langle 2p\, 1 \uparrow | & \cdots & {}_1\langle 3s\, 0 \downarrow | \\ \vdots & & \ddots & & & \vdots \\ {}_N\langle 1s\, 0 \downarrow | & & \cdots & & & {}_N\langle 3s\, 0 \downarrow | \end{vmatrix}$$

$$\times \sum_{i=1}^{N} d_q^{(1)} \begin{vmatrix} |1s\, 0 \downarrow\rangle_1 & \cdots & |3p\, 0 \downarrow\rangle_1 \\ \vdots & & \vdots \\ |1s\, 0 \downarrow\rangle_N & \cdots & |3p\, 0 \downarrow\rangle_N \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{N!}\Big[\Big({}_1\langle 3s|\, \underbrace{{}_2\langle 1| \cdots {}_N\langle 1|}\Big) d_q^{(1)} \Big(\underbrace{|1\rangle_N \cdots |1\rangle_2}\, |3p\rangle_1\Big) + (\;)\, d_q^{(1)} (\;) + \cdots$$

hay $(N-)!$ permutaciones $\neq 0$

$$+ \cdots + (\;)\, d_q^{(N)} (\;)\Big]$$

Se reduce a

$$(N-1)!\; {}_1\langle 3s|\, d_q^{(1)} |3p\rangle_1 +$$
$$(N-1)!\; {}_2\langle 3s|\, d_q^{(2)} |3p\rangle_2 +$$
$$\vdots$$
$$(N-1)!\; {}_2\langle 3s|\, d_q^{(N)} |3p\rangle_N$$

$$= \frac{(N-1)!\,N}{N!} \langle 3s | d_q | 3p \rangle = \langle 3s\, m_l' | d_q | 3p\, m_l \rangle$$

- Estructura fina e hiperfina en el operador dipolar.

¿Cómo calcular estos elementos de matriz?

$$\langle \gamma' L' S' J' M_J' | D_q | \gamma L S J M_J \rangle$$

$$\langle \gamma' L' S' J' I' F' M_F' | D_q | \gamma L S J I F M_F \rangle$$

$\vec{D}$ no afecta a $\vec{S}$ o $\vec{I}$

- Elementos de matriz reducidos para subsistemas cuánticos.

$$\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}$$; $\vec{V}$ operador vectorial que sólo actúa sobre partícula 1.

De Steck:

$$\langle j\|\mathbf{T}^{(k)}\|j'\rangle = \delta_{j_2 j_2'}(-1)^{j'+j_1+k+j_2}\sqrt{(2j'+1)(2j_1+1)}\begin{Bmatrix} j_1 & j_1' & k \\ j' & j & j_2 \end{Bmatrix}\langle j_1\|\mathbf{T}^{(k)}\|j_1'\rangle.$$

(reduced matrix element, single subsystem) (7.260)

en nuestro caso $k=1$. $T^{(k)} \rightarrow \vec{V}$

Símbolo 6-j de Wigner.

Para deducir esto

$$\langle j_1' j_2' j' m_j' | V_q | j_1 j_2 j m_j \rangle = \langle j_1 j_2 j \| \vec{V} \| j_1 j_2 j \rangle \langle j' m_j' | j m_j 1 q \rangle$$

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle$$

Por otro lado

$$\langle j_1' j_2' j' m_j' | \overset{\mathrm{I}}{V_q} | \overset{\mathrm{II}}{j_1 j_2 j m_j} \rangle = \sum \sum$$

$\langle \gamma' L' S' J' I' F' M_F' | D_q | \gamma L S J I F M_F \rangle =$

$\langle \gamma' L' S' J' I' F' \| \vec{D} \| \gamma L S J I F \rangle \langle F M_F | F' M_F' ; 1 q \rangle$

Usando 7.260 $\langle F' \| \vec{D} \| F \rangle \rightarrow \langle J' \| \vec{D} \| J \rangle$
$\downarrow$
$\langle L' \| \vec{D} \| L' \rangle$

Ponemos $\langle F' \| \vec{D} \| F \rangle$ en terminos de algo que podemos calcular.

$$\begin{aligned}\langle F\, m_F | d_q | F'\, m_F' \rangle &= \langle F \| \mathbf{d} \| F' \rangle \, \langle F\, m_F | F'\, m_F'; 1\, q \rangle \\ &= \langle F \| \mathbf{d} \| F' \rangle \, (-1)^{F'-F+m_F'-m_F} \sqrt{\frac{2F+1}{2F'+1}} \langle F'\, m_F' | F\, m_F; 1\, -q \rangle.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle F \| \mathbf{d} \| F' \rangle &\equiv \langle J\, I\, F \| \mathbf{d} \| J'\, I\, F' \rangle \\ &= \langle J \| \mathbf{d} \| J' \rangle \, (-1)^{F'+J+1+I} \sqrt{(2F'+1)(2J+1)} \begin{Bmatrix} J & J' & 1 \\ F' & F & I \end{Bmatrix}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle J \| \mathbf{d} \| J' \rangle &\equiv \langle L\, S\, J \| \mathbf{d} \| L'\, S\, J' \rangle \\ &= \langle L \| \mathbf{d} \| L' \rangle \, (-1)^{J'+L+1+S} \sqrt{(2J'+1)(2L+1)} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ J' & J & S \end{Bmatrix}.\end{aligned}$$

También se puede:

$$\begin{aligned}\langle F m_f | e r_q | J' m_{J'} \rangle &= \langle J \| e r \| J' \rangle \\ &\times \sqrt{(2F+1)(2J+1)} (-1)^{J+J'-I-1+m_F+m_{J'}+q} \\ &\times \begin{pmatrix} J & I & F \\ m_{J'}+q & m_F - m_{J'} - q & -m_F \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ m_{J'} & q & -m_{J'}-q \end{pmatrix}. \qquad (5)\end{aligned}$$