

Efeitos Zeeman e Stark

As quebras das degenerências do espectro e desvios do espectro atômico (ou molecular) causadas por campos magnéticos e elétricos uniformes são conhecidas, respectivamente, pelo nome de efeito Zeeman e efeito Stark.

Para átomos hidrogenóides o Hamiltoniano que incorpore esses efeitos é

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_{\text{ext}} \right)^2 - \frac{Ze^2}{4\pi r} + e\vec{r} \cdot \vec{E}_{\text{ext}} + g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$$

$$+ H_{\text{EF}} \quad (1)$$

onde H_{EF} é o Hamiltoniano de estrutura fina e vamos ignorar aqui H_{EHF} . Consideramos que $\mu \rightarrow m_e$ ($M_{\text{núcleo}} \rightarrow \infty$); $e > 0$ (carga elétrica do elétron é $-e$)

$$H = H_0 + H_{\text{EF}} + H_{\text{ext}} \quad (2)$$

$$H_0 |n l m_l s m_s\rangle = E_n |n l m_l s m_s\rangle \quad (3a)$$

$$(H_0 + H_{\text{EF}}) |n l s j m\rangle = E_{nj} |n l s j m\rangle \quad (3b)$$

$$H_{\text{ext}} = \underbrace{\left(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) \frac{e}{2m_e c}}_{H_{B1}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m_e c^2} \vec{A}^2}_{H_{B2}} + \underbrace{g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}}_{H_{SB}} + \underbrace{e \vec{r} \cdot \vec{E}}_{H_E} \quad (4a)$$

usando $\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r})$ ^{gauss unities} e é fácil mostrar que

$$H_{B1} \equiv \frac{e}{2m_e c} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (4b)$$

$$H_{B2} \equiv \frac{e^2}{8m_e c^2} \left[B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2 \right] \quad (4c)$$

$$H_{SB} \equiv g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (4d)$$

$$H_E \equiv e \vec{r} \cdot \vec{E} \quad (4e)$$

[Não vamos mais colocar o sub. índice externo no campo ^{aqui} mas segue mais este sub-entendido]

O que pode ou não ser considerado uma perturbação depende da ordem de grandeza de cada termo

Examinemos as contribuições H_{B1} e H_{B2}

$$\frac{H_{B2}}{H_{B1}} = \frac{e^2}{8m_e c^2} \frac{B^2 \langle r^2 \sin^2 \theta \rangle_{nl}}{\frac{e}{2m_e c} B L} \sim \frac{10^{-6} n^4}{Z^2} B_T \text{ (Tesla)}$$

$\Rightarrow$ podemos ignorar H_{B2} desde que o campo externo seja tal que $H_{B2} \ll H_{B1}$. Vamos assumir que isso (2)

se o caso aqui: (H_0 é responsável por diamagnetismo dos átomos...)

Efeito Zeeman

$$H = H_0 + H_{EF} + H_{BI} + H_{SB} \quad (5a)$$

$$H_Z = H_{BI} + H_{SB} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{L} + g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (5b)$$

(forma válida p/ qualquer átomo $\vec{L}, \vec{S} \rightarrow$ valores total dos elétrons)

Considerações gerais:

- $[H_Z, \vec{J} \cdot \vec{B}/B] = 0 \Rightarrow m$ o auto-valor de projeção do momento angular $\vec{J}$ na direção de $\vec{B}$ é conservado (é uma const. de movimento)
- $[H_Z, \vec{J}^2] \neq 0 \Rightarrow$ o campo externo define uma direção no espaço quebrando a invariância por rotação, só a invariância por rotação em torno do eixo definido por $\vec{B}$
- $\vec{L}$ e $\vec{S}$ são operadores vetoriais axiais $\Rightarrow H_Z$ só tem elementos de matriz não nulos entre estados de mesma paridade ($\Delta L = 0$)

$$H_Z = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (5c) \quad \vec{B} = B \hat{z}$$

Vamos considerar os seguintes casos

- (a) $H_Z \ll H_{EF}$: esse é o regime de campo fraco (efeito Zeeman anômalo)

$\vec{B}$ é muito fraco para misturar estados de estrutura fina, nesse caso podemos calcular o efeito de H_2 por teoria de perturbação na base $|n l s j m\rangle$, isto é, precisamos conhecer os elementos de matriz

$$\langle n l s j m | \underbrace{\vec{L} + g_e \vec{S}}_{\text{operador vetorial}} | n l s j m \rangle = \langle l s j m | g \underbrace{\vec{J}}_{\text{operador vetorial}} | l s j m \rangle \quad (6)$$

$$= g_{JLS} \langle l s j m | \vec{J} | l s j m \rangle$$

↑ conteúdo pelo nome de fator de Landé

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

$$\langle l s j | (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{J} | l s j \rangle = g_{JLS} j(j+1) = g_{JLS} \langle l s j | \vec{J}^2 | l s j \rangle \quad (7)$$

$$* \vec{S} = \vec{J} - \vec{L} \quad L_i J_i | l s j \rangle = \frac{1}{2} [J^2 + L^2 - S^2] | l s j \rangle$$

$$= \frac{1}{2} [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)] | l s j \rangle$$

$$* S_i J_i | l s j \rangle = \frac{1}{2} [J^2 + S^2 - L^2] | l s j \rangle$$

$$= \frac{1}{2} [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)] | l s j \rangle$$

Nota: Para qualquer operador vetorial $\vec{V}$, $\vec{V} \cdot \vec{J} = \vec{J} \cdot \vec{V}$ pois

$$[J_i, V_j] = i \epsilon_{ijk} V_k \quad (\text{nulo p/ } i=j)$$

Assim (7) leva para:

$$g_{jls} = \frac{[j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)] + g_e [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]}{2j(j+1)}$$

$$g_{jls} = 1 + (g_e - 1) \frac{[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]}{2j(j+1)} \quad (8)$$

Assim

$$\langle n l s j m | H_z | n l s j m \rangle = \frac{e}{2m_e c} B g_{jls} \langle n l s j m | J_z | n l s j m \rangle$$

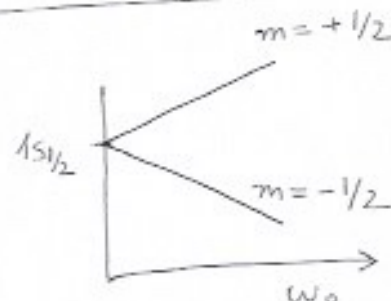
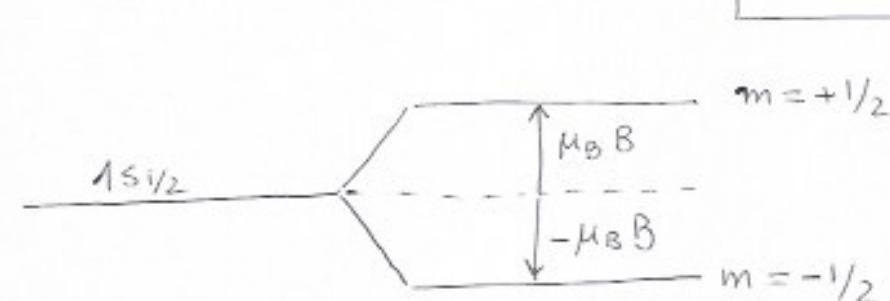
$$= \frac{e B}{2m_e c} m g_{jls} = \omega_0 m g_{jls}$$

$$\omega_0 \equiv \frac{e B}{2m_e c} = \mu_B B$$

$$* g_e = 2, l = 0, j = 1/2 = s$$

$$g_{1/2, 0, 1/2} = 2$$

$$\Rightarrow \Delta E_{n, 0, 1/2, m} = 2\omega_0 m \quad (9a)$$



$$* g_e = 2 \quad j = l \pm 1/2 \quad s = 1/2$$

$$\Delta E_{n l s j m} = \omega_0 m \left[\frac{(2l+1) \pm 1}{2l+1} \right] ; j = l \pm 1/2 \quad (9b)$$

Essas correções servem para qualquer nível de estrutura fina do átomo de Hidrogênio.

Ex: $n=2$

- $2s_{1/2}$ quebra em 2 níveis $\pm w_0$
- $2p_{1/2}$ quebra em 2 níveis $\pm w_0/3$
- $2p_{3/2}$ quebra em 4 níveis $\pm \frac{2}{3}w_0, \pm 2w_0$

(b) $H_Z \gg H_{EF}$ campo magnético suficientemente forte para dominar os efeitos de estrutura fina (efeito Paschen-Back). Nesse caso H_Z é diagonal na base

$|n l m_l s m_s\rangle$

$$H_Z |n l m_l s m_s\rangle = w_0 (L_z + 2S_z) |n l m_l s m_s\rangle$$

$$= w_0 (m_l + 2m_s) |n l m_l s m_s\rangle$$

vamos tratar agora H_{EF} como perturbação, de fato se preocupamos nos preocupar com o termo de spin-órbita, pois os demais não dependem do momento angular

$$H_{so} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\alpha^2 Z}{r^3} \right\rangle_{nl} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$$

$$\rightarrow$$

$$\langle n l m_l s m_s | H_{so} | n l m_l s m_s \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\alpha^2 Z}{r^3} \right\rangle_{nl} m_l m_s$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \frac{\alpha^2 Z}{r^3} \right\rangle_{nl} m_l m_s$$

$$\langle n l m_l s m_s | H_Z + H_{SO} | n l m_l s m_s \rangle = \omega_0 (m_l + 2 m_s) + \langle H_{cin} \rangle_{nl} + \langle H_D \rangle_{nl} + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\alpha^2 Z}{r^3} \right\rangle_{nl} m_s m_l \quad (10)$$

(c) Situação intermediária: $\vec{B}$ é forte o suficiente para misturar níveis de estrutura fina. $H_Z \approx H_{EF}$ são comparáveis precisamos diagonalizar os 2 efeitos simultaneamente.

$\Delta m = 0$ $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ é um operador vetorial
 $\Delta J = 0, 1$

$\vec{L}$ é um operador vetorial
 $\Delta L = 0, \pm 1$ ← proibido por paridade

Vamos ver qual o que ocorre para $n=2$: $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$

(a) os estados s e p não podem misturar pois $\Delta L \neq 0$

(b) os estados $p_{3/2}$ com $m = \pm 3/2$ não podem misturar

com $p_{1/2}$ pois $\Delta m \neq 0$

(c) apenas estados $p_{3/2}$ e $p_{1/2}$ com $m = \pm 1/2$ podem misturar

$$\langle p_{1/2} m | S_z | p_{3/2} m \rangle = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{9}{4} - m^2} \quad (\text{Mostre!})$$

$$\omega_0 \langle p_{1/2} m | \underbrace{J_z + S_z}_{L_z + 2S_z} | p_{3/2} m \rangle = -\frac{\omega_0}{3} \sqrt{\frac{9}{4} - m^2} \quad m = \pm 1/2$$

$$= -\frac{\sqrt{2}}{3} \omega_0 \quad (11)$$

o termo J_z dá contribuição nula pois os estados são ortogonais!

(7)

Assim (9) se aplica para os estados $2s_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ com $m = \pm 3/2$ mas as energias para p com $m = \pm 1/2$ devem ser encontradas diagonalizando a matriz.

$$\begin{matrix} p_{3/2} \rightarrow \\ p_{1/2} \rightarrow \end{matrix} \begin{pmatrix} \Delta + \frac{4}{3} \omega_0 m & -\frac{\sqrt{2}}{3} \omega_0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{3} \omega_0 & \frac{2}{3} \omega_0 m \end{pmatrix} \quad (12)$$

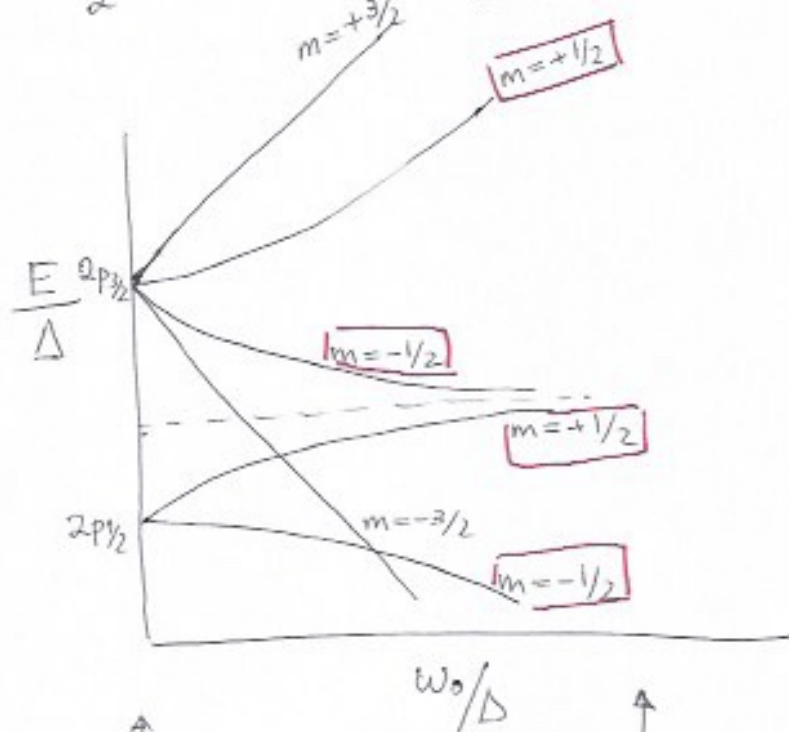
$\uparrow$
 $p_{3/2}$

$\uparrow$
 $p_{1/2}$

$\Delta = E(p_{3/2}) - E(p_{1/2})$
 quebra da degenerescência
 devido à estrutura fina

Diagonalizando (12) obtemos

$$E_m^{\pm} = \frac{1}{2} \Delta + \omega_0 m \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + \frac{4}{3} \omega_0 m \Delta + \omega_0^2} \quad (13)$$



Limite de
Campo
Fraco

Limite de
Campo
Forte

no limite de B pequeno podemos fazer uma expansão de Taylor em $\lambda = \omega_0/\Delta$,

$$E_m^+ = \Delta \left\{ 1 + \underbrace{\frac{4}{3}\lambda m} + \lambda^2 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}m^2 \right) + \dots \right\} \quad \omega_0 \ll \Delta$$

$$E_m^- = \underbrace{\frac{2}{3}\omega_0 m} - \omega_0 \lambda \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}m^2 \right) + \dots$$

vemos que os termos lineares em ω_0 concordam com (9)

Outro limite é $\omega_0 \gg \Delta$ (campo forte)

$$E_m^\pm = \omega_0 \left[(m + 1/2) + \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{3}m \right) \pm \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}m^2 \right) + \dots \right]$$

$$E_{1/2}^+ = \omega_0 + \frac{2}{3}\Delta \quad E_{-1/2}^- = -\omega_0 + \frac{2}{3}\Delta$$

$$E_{\pm 1/2}^\mp = \frac{1}{3}\Delta \quad (\text{recuperamos o efeito Paschen-Back})$$

EFEITO STARK

O Hamiltoniano para o efeito Stark do Hidrogênio

$$H = H_0 + H_{EF} + e\vec{E} \cdot \vec{z} \quad (14)$$

$$\vec{E} = E \hat{z}$$

Em um átomo complexo, z é substituído por

$D_z = \sum z_i$ as componentes do momento de dipolo

elétrico $\vec{D}$ ao longo de $\vec{E}$

Aqui o campo quebra a simetria de rotação, $H_E = e E z$ é apenas invariante por rotação em torno de $z \Rightarrow \Delta m_J = 0$ nessa direção (como p/ o Zeeman!)

$\vec{J}$ é um vetor polar $\Rightarrow$ tem elementos de matriz nulos entre estados de mesma paridade. Como é um operador vetorial impõe regras de seleção $\Delta J = 0, 1$ para os elementos de matriz de H_E

$\Rightarrow$ Teoria de perturbação de 1ª ordem é nula, com exceção do caso do Hidrogênio por conta das degenerescências, em geral o efeito só aparece em 2ª ordem de teoria de perturbação, (efeito quadrático no campo elétrico!)

No caso do hidrogênio, como sabemos, aparecem degenerescências "acidentais" entre estados de paridade oposta. Uma característica interessante do efeito Stark é que ele não depende do sinal de m_J , essa característica está ligada à simetria de reversão temporal.

No caso do multiplete $n=2$ do hidrogênio temos que se $H_E \ll H_{EF}$ e pudermos tratar H_E de forma perturbativa os únicos elementos não nulos são

$$\langle s_{1/2} m | H_E | p_{1/2} m \rangle \quad \text{e} \quad \langle s_{1/2} m | H_E | p_{3/2} m \rangle \quad m = \pm 1/2 \quad (10)$$

Assim as energias dos estados $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ $m = \pm 1/2$ podem ser encontradas diagonalizando uma matriz 3×3 . (lista)

As regras de seleção fazem que os estados $2p_{3/2}$ $m = \pm 3/2$ ignorem o campo $\vec{E}$, $\langle 2p_{3/2} m | H_E | 2p_{3/2} m \rangle = 0$.

Como para o efeito Zeeman o espectro é simples no limite em que $H_{EF} \ll H_E$ e de forma geral a contribuição do efeito Stark para o nível fundamental é sempre negativa, o que é uma característica. geral de teoria de perturbação de 2º ordem para o estado fundamental.

Nota: ~~Para H_E grande o efeito Stark fica linear com H_E~~

// Para campos elétricos extremamente elevados o efeito Stark pode ionizar o átomo, discussão sobre a ionização do hidrogênio pode ser encontrado no Landau e Lifshitz pgs. 292 - 297.

Quando $H_E \gg H_{EF}$, mas antes de estar próximo a ionização, temos degenerescência para os estados $|n l m_s m_l\rangle$ com n fixo, como o operador " $\hat{z}$ " não atua sobre os índices de spin, eles são irrelevantes neste caso, novamente para $n=2$ os elementos não nulos são

$$\langle n=2, l=1, m=0, m_s | H_E | n=2, l=0, m=0, m_s \rangle = \langle n=2, l=0, m=0$$

$$m_s | H_E | n=2 \ell=1 m=0 m_s \rangle \neq 0$$

esse é o caso análogo ao efeito Paschen-Back para o campo elétrico. Vemos que há mistura entre os estados $2s$ e $2p$, independentemente da intensidade do campo.

Isso tem o efeito dramático que o estado $2s$ que é metaestável na ausência de campo elétrico, pode decair pela emissão de 1 fóton para o estado $1s$ através de sua mistura com o estado $2p^{(metaestável)}$ mesmo em um campo elétrico fraco.