Notas de Aula: mecânica quântica relativística.

Parte 1: Equações de movimento.

Ideia de Schrödinger: p corresponde a onda com comprimento de onda $\frac{h}{p}$

E corresponde a onda com frequência $\frac{E}{h}$

Onda com frequência e comprimento de onda bem definida só pode ser uma onda <u>harmônica</u>

$e^{\pm i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$

O princípio da superposição nos leva a associar $\vec{p}$ com $-i\hbar\vec{\nabla}$ e E com $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

Assim, na mecânica quântica não-relativística, $E=\frac{p^2}{2m}$ é levado em

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \Rightarrow \text{equação de Schrödinger.}$$

Mas, a expressão relativística é $E^2=p^2c^2+m^2c^4$ e assim:

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}=-\hbar^2c^2\nabla^2+m^2c^4 \Longrightarrow \text{equação de Klein-Gordon.} \qquad (*)$$

Acoplamento com o campo eletromagnético é feito da maneira usual:

$$(E+e\phi)^2=(\vec{p}+\tfrac{e}{c}\vec{A})^2c^2+m^2c^4 \; ; \; e \;\; \phi=\frac{e}{r}, \; \vec{A}=0 \;\; \text{p/ campo Couloumbiano}$$

$\Rightarrow$ Espectro errado para o átomo de hidrogênio.

Schrödinger chegou a essa equação, mas viu o resultado errado para o espectro. Ele associou corretamente a discrepância ao spin do elétron (proposto por Uhlembeck & Goudsmit em 1925).

— Resultado de Bohr-Sommerfeld é correto se assumirmos momentos angulares totais $j=l\pm\frac{1}{2}$

Como incorporar o spin intrínseco do elétron?

Em 1928, Dirac começou a lidar com outro problema da equação de Klein-Gordon: ela admite valores negativos para a densidade de probabilidade!

Supondo a equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

Com $\rho = N \, \mathrm{Im}\left[\psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie\phi}{\hbar} \right) \psi \right]$ e $\vec{J} = Nc^2 \, \mathrm{Im}\left[\psi^* \left(\vec{\nabla} + \frac{ie\vec{A}}{\hbar c} \right) \psi \right]$; N é uma constante arbitrária

não se pode identificar ρ com a densidade de probabilidade pois ela pode ser negativa!

Dirac: ρ pode ser negativo devido ao termo $\psi^* \dot{\psi}$ $\longrightarrow$ advém do fato que KG é uma equação de 2ª ordem em t.

devemos então substituir KG por uma equação do tipo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi \,, \quad \text{com } \mathcal{H} \text{ uma função especial das derivadas espaciais.}$$

Invariância de Lorentz requer que a hamiltoniana seja linear em $\vec{p}$:

$$\mathcal{H} = -i\hbar c \, \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} + \alpha_4 mc^2$$

com $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ matrizes constantes. Aplicando a derivada 2 vezes, obtemos a equação de 2ª ordem:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \mathcal{H}^2 \psi = -\hbar^2 c^2 \alpha_i \alpha_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} + m^2 c^4 \alpha_4^2 \psi - i\hbar mc^3 (\alpha_i \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_i) \frac{\partial \psi}{\partial x_i}$$; convenção da soma: índices repetidos são somados

Assim precisamos de:

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} \mathbb{1} \; ; \quad \alpha_i \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_i = 0 \quad \text{e} \quad \alpha_4^2 = \mathbb{1}$$

Uma solução (dada por Dirac), é:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^1 \\ \sigma^1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^1 \otimes \sigma^1 \; ; \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^2 \\ \sigma^2 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^2 \otimes \sigma^1 \; ; \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^3 \\ \sigma^3 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^3 \otimes \sigma^1 \; ; \quad \text{e} \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} = \mathbb{1} \otimes \sigma^3$$

para mostrar que a equação proposta é covariante por Lorentz, multiplique-a por α_4:

$$\left[i\hbar c \, \gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} + mc^2 \right] \psi = 0 \implies \text{equação de Dirac}$$; $\mu = 0, 1, 2, 3$ índices repetidos são somados

onde $\gamma^i = -\alpha_4 \alpha^i$ e $\gamma^0 = -\alpha_4$ e $\frac{1}{2}(\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu) = -\eta^{\mu\nu} = \begin{cases} +1 & \text{se } \mu=\nu=1,2,3 \\ -1 & \text{se } \mu=\nu=0 \\ 0 & \text{se } \mu\neq\nu \end{cases}$

↳ "tensor métrico de Minkowski"

Regras de anti-comutação são invariantes (ou covariantes) por Lorentz, também são respeitadas por $\Lambda^\mu{}_\nu \gamma^\nu$ e desta forma deve haver $S(\Lambda)$ tal que

$$\Lambda^\mu{}_\nu \gamma^\nu = S^{-1}(\Lambda)\gamma^\mu S(\Lambda)$$; nota: esse fato é conhecido como Lema de Schur.

Como consequência, $\psi(x)$ não é invariante de Lorentz (escalar), mas se transforma como:

$$\psi(x) \longrightarrow S(\Lambda)\psi(\Lambda x);$$ espinor de Lorentz

A equação então toma a forma de, com o acoplamento eletromagnético:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\phi\right)\psi = \left(-i\hbar c\vec{\nabla} + e\vec{A}\right)\cdot\vec{\alpha}\,\psi + mc^2\alpha_4\psi$$

se $\phi = \vec{A} = 0$, então $\frac{\partial}{\partial t}\psi = -c\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla}\psi - i\frac{mc^2}{\hbar}\alpha_4\psi$

E a positividade da densidade de probabilidade?

podemos tomar o adjunto conjugado da equação de Dirac:

$$\psi^\dagger\left[-i\hbar c(\gamma^\dagger)^\mu \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x^\mu} + mc^2\right] = 0;$$ a seta indica que a derivada atua no "vetor-linha" $\psi^\dagger$.

com a prescrição dada:

$$(\gamma^\dagger)^\mu = \begin{cases} -\alpha_4^\dagger = -\gamma^0 \; ; \quad \text{para } \mu=0 \\ -(\alpha^\dagger)^i\alpha_4^\dagger = -\begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 0 & -\sigma^i \\ \sigma^i & 0\end{pmatrix} = +\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0\end{pmatrix} = +\alpha_4\alpha^i = -\gamma^i; \\ \text{para } i=1,2,3. \end{cases}$$

Assim, definindo $\rho = \psi^\dagger\psi$ e $\vec{J} = c\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi$, temos:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial\psi^\dagger}{\partial t}\psi + \psi^\dagger\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$\Longrightarrow$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -c\left(\vec{\nabla}\psi^{\dagger}\right)\cdot\vec{\alpha}\,\psi + i\frac{mc^2}{\hbar}\psi^{\dagger}\alpha_4\psi + \psi^{\dagger}\left(-c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla}\psi\right) - i\frac{mc^2}{\hbar}\psi^{\dagger}\alpha_4\psi$$
$$= -c\,\vec{\nabla}\cdot\left(\psi^{\dagger}\vec{\alpha}\,\psi\right) = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}$$

assim ρ e $\vec{J}$ satisfazem a equação da continuidade.

Porém, a equação de Dirac tem $\underline{4}$ soluções para cada valor de energia!

Tome a solução de onda plana:

$$\psi = \eta\, e^{\frac{i}{\hbar}[\vec{p}\cdot\vec{x} - Et]}$$; onde $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ e η é um espinor constante

↳ depende de E & $\vec{p}$!

Substituindo na equação de Dirac, temos:

$E\eta = c\vec{p}\cdot\vec{\alpha}\,\eta + mc^2\alpha_4\eta$; elevando ao quadrado, $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$ e η tal que:

$\left(E - c\vec{p}\cdot\vec{\alpha} - mc^2\alpha_4\right)\eta = 0$, usando a solução de Dirac:

$\begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\vec{p}\cdot\vec{\sigma} \\ -c\vec{p}\cdot\vec{\sigma} & E + mc^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = 0$, onde η_1, η_2 são espinores de 2 componentes (tipo Weyl)

2 equações 2-d:

$$(1)\quad \left(E - mc^2\right)\eta_1 - c\left(\vec{p}\cdot\vec{\sigma}\right)\eta_2 = 0 \quad \& \quad -c\left(\vec{p}\cdot\vec{\sigma}\right)\eta_1 + \left(E + mc^2\right)\eta_2 = 0 \quad (2)$$

$(1)\cdot c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})$: $\left(E - mc^2\right)c\left(\vec{p}\cdot\vec{\sigma}\right)\eta_1 - c^2p^2\eta_2 = 0 \Rightarrow \left(E^2 - m^2c^4\right)\eta_2 - c^2p^2\eta_2 = 0 \Rightarrow$ identidade.

Suponha então $\eta_2 \neq 0 \Rightarrow \eta_1 = +\frac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E - mc^2}\eta_2 \Rightarrow$ substituindo em (2), Temos $\eta_2 = +\frac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E + mc^2}\eta_1 = \frac{c^2p^2}{E^2 - m^2c^4}\eta_2$ (ok ✓)

e o operador $c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})$ tem inversa: $\frac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{c^2p^2}$

η_1 e η_2 podem ser escolhidos de forma a normalizar a densidade de probabilidade:

$$\eta^{\dagger}\eta = mc^2 \Rightarrow \eta_1^{\dagger}\eta_1 + \eta_2^{\dagger}\eta_2 = mc^2$$

Duas soluções: $\eta_2^{\dagger}\eta_2 = \eta_1^{\dagger}\frac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E + mc^2}\frac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E + mc^2}\eta_1 = \frac{E^2 - m^2c^4}{(E + mc^2)^2}\eta_1^{\dagger}\eta_1$, e assim

$$\eta_1^{\dagger}\eta_1 + \eta_2^{\dagger}\eta_2 = mc^2 \Rightarrow \eta_1^{\dagger}\eta_1\left(1 + \frac{E - mc^2}{E + mc^2}\right) = mc^2 \Rightarrow \eta_1^{\dagger}\eta_1 = \frac{mc^2}{2E}\left(E + mc^2\right)$$

Outra normalização possível: fazer com que $J^i = c\Psi^\dagger \alpha^i \Psi$ seja um vetor unitário. Isto é análogo ao caso não-relativístico no tratamento de potenciais unidimensionais (ver Shankar & Messiah).

Calculando: $c\begin{pmatrix}\eta_1 & \eta_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & \sigma^i\\ \sigma^i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta_1\\ \eta_2\end{pmatrix} = c\begin{pmatrix}\eta_1^\dagger & \eta_2^\dagger\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sigma^i\eta_2\\ \sigma^i\eta_1\end{pmatrix} = c\,\eta_1^\dagger\sigma^i\eta_2 + c\,\eta_2^\dagger\sigma^i\eta_1$

Como, nas soluções do tipo onda plana, temos $\eta_2 = +\dfrac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E+mc^2}\eta_1$, segue que $\eta_2^\dagger = +\eta_1^\dagger\dfrac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E+mc^2}$ e

$$J^i = \eta_1^\dagger\frac{\sigma^i c^2(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{E+mc^2}\eta_1 + \eta_1^\dagger\frac{c^2(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})\sigma^i}{E+mc^2}\eta_1 = c^2\eta_1^\dagger\frac{\sigma^i p_j\sigma^j + p_j\sigma^j\sigma^i}{E+mc^2}\eta_1 = \frac{2c^2p^i}{E+mc^2}\eta_1^\dagger\eta_1$$

Assim fazemos $\eta_1^\dagger\eta_1 = \dfrac{E+mc^2}{2c^2|\vec{p}|}$ e então $\eta_2^\dagger\eta_2 = \dfrac{E^2-m^2c^4}{E+mc^2}\dfrac{1}{2c^2|\vec{p}|} = \dfrac{E-mc^2}{2c^2|\vec{p}|}$

Ou seja, $\eta_1 = \sqrt{\dfrac{E+mc^2}{2c^2|\vec{p}|}}\,\xi$ e $\eta_2 = \dfrac{c(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})}{\sqrt{2c^2|\vec{p}|(E+mc^2)}}\,\xi$; onde $\xi = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ ou $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

Com isto, as quatro soluções da equação de Dirac são:

$$u^{(+)} = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2c^2|\vec{p}|}}\begin{pmatrix}1\\0\\ cp_3/(E+mc^2)\\ (cp_1+icp_2)/(E+mc^2)\end{pmatrix} \qquad u^{(-)} = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2c^2|\vec{p}|}}\begin{pmatrix}0\\1\\ (cp_1-icp_2)/(E+mc^2)\\ -cp_3/(E+mc^2)\end{pmatrix}$$

e

$$v^{(+)} = \sqrt{\frac{E-mc^2}{2c^2|\vec{p}|}}\begin{pmatrix}1\\0\\ cp_3/(E-mc^2)\\ (cp_1+icp_2)/(E-mc^2)\end{pmatrix} \qquad v^{(-)} = \sqrt{\frac{E-mc^2}{2c^2|\vec{p}|}}\begin{pmatrix}0\\1\\ (cp_1-icp_2)/(E-mc^2)\\ -cp_3/(E-mc^2)\end{pmatrix}$$

nota: na solução $v^r(\vec{p})$: $E\to -E$ e $\vec{p}\to-\vec{p}$.

Com as funções de onda normalizadas de forma que:

$$u^{(+)\dagger}u^{(+)} = \frac{E+mc^2}{2c^2|\vec{p}|}\left(1+\frac{c^2p^2}{(E+mc^2)^2}\right) = \frac{E}{c^2|\vec{p}|} \rightarrow \text{inverso da velocidade.}$$

O que as duas soluções com $E>0$ querem dizer?

$$H = -i\hbar c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla} + \alpha_4 mc^2$$

é a hamiltoniana da partícula livre. Temos:

$$\dot{\vec{x}} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{x}, H] = c\vec{\alpha} \longrightarrow \vec{\alpha} \text{ são matrizes com autovalores } \pm 1!$$

Assim a medição de qualquer componente da velocidade resulta em $\pm c$! Veremos que esta é a "velocidade de fase" da onda, e não a velocidade com a qual o pacote de onda efetivamente se desloca.

Zitterbewegung: pacotes localizados.

Funções de ondas "reais" são superposições de ondas harmônicas: $\Psi(x,t) = \int d^3p \left[\tilde{\Psi}_{(+)}(\vec{p})\, u^{(+)}(\vec{p}) + \tilde{\Psi}_{(-)}(\vec{p})\, u^{(-)}(\vec{p}) \right] e^{\frac{i}{\hbar}[\vec{p}\cdot\vec{x} - Et]}$

Calcule a aceleração: $\dot{\vec{\alpha}} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{\alpha}, H] = \frac{1}{i\hbar}[2\vec{\alpha}H - \{\vec{\alpha}, H\}] = \frac{1}{i\hbar}[2\vec{\alpha}H - 2c\vec{p}]$.

Como $\vec{p}$ & H são independentes de t, tiramos a segunda derivada: $\ddot{\vec{\alpha}} = \frac{2\dot{\vec{\alpha}}}{i\hbar} H \Longrightarrow \dot{\vec{\alpha}}(t) = \dot{\vec{\alpha}}(0)\, e^{-2\frac{i}{\hbar}Ht}$ e

$$\vec{\alpha}(t) = \frac{1}{2} i\hbar\, \dot{\vec{\alpha}}(0)\, e^{-2\frac{i}{\hbar}Ht} H^{-1} + c\,\vec{p}\,H^{-1}$$; e, integrando mais uma vez:

$$\vec{x}(t) = \underbrace{\vec{x}(0) + c^2\vec{p}\,H^{-1}}_{\text{movimento inercial}} - \underbrace{\frac{1}{4} c\hbar^2 \dot{\vec{\alpha}}(0)\, e^{-2\frac{i}{\hbar}Ht} H^{-2}}_{\text{oscilatório}} + \ldots$$

oscilatório: amplitude = comprimento de Compton

frequência $= \frac{2mc^2}{\hbar}$ ($\simeq 10^{21}$ Hz para o elétron)

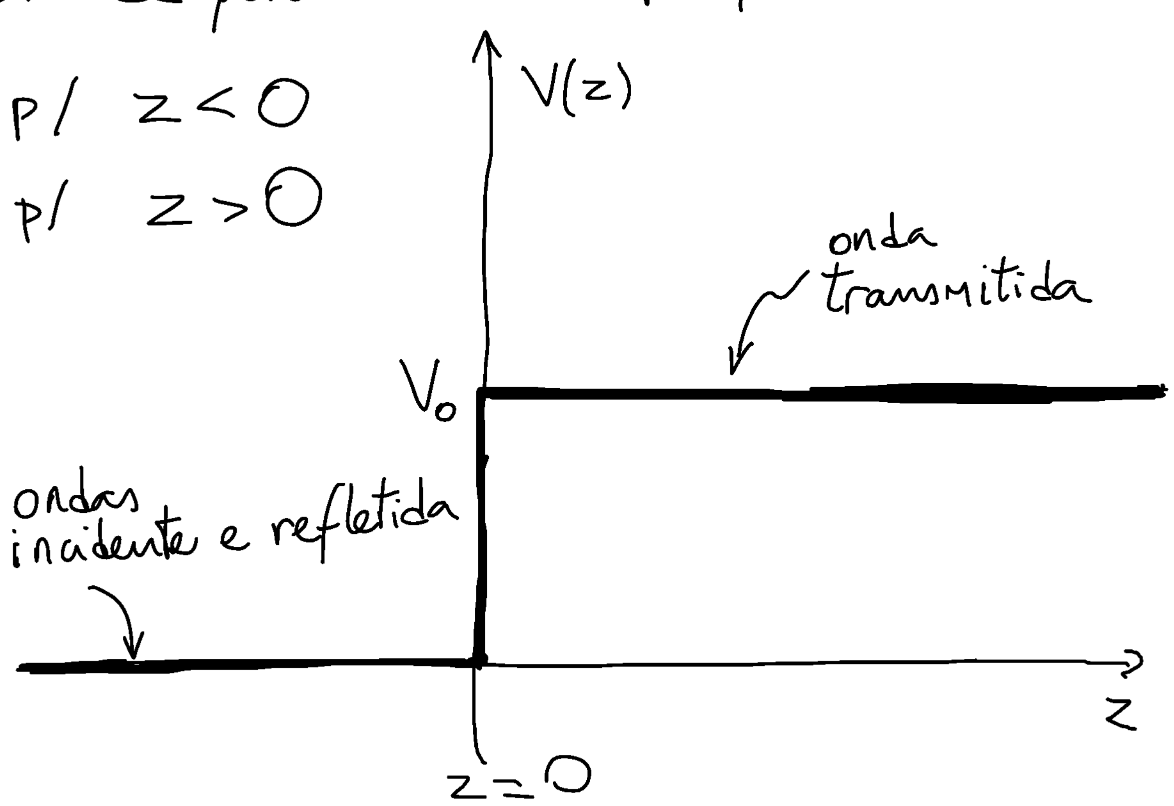
Para a função de onda Ψ acima, o valor esperado do termo de Zitterbewegung é zero $\Rightarrow$ é interpretado como a interferência entre o setor $E>0$ com o setor $E<0$.

Verificado experimentalmente em íons localizados.

Paradoxo de Klein

Suponha uma barreira de potencial na direção $\hat{z}$:

$$V(z) \begin{cases} 0 & \text{p/ } z<0 \\ V_0 & \text{p/ } z>0 \end{cases}$$



O problema pode ser facilmente resolvido da mesma maneira que no caso não-relativístico: assumem-se soluções do tipo onda plana para $z>0$ e $z<0$ e impõe-se continuidade:

$$\psi(z) = \begin{cases} u^{(+)}(\vec{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}[p_3 z - Et]} + r\, u^{(+)}(-\vec{p})\, e^{-\frac{i}{\hbar}[p_3 z + Et]} \; ; & z<0 \\ t\, u^{(+)}(\vec{q})\, e^{-\frac{i}{\hbar}[q_3 z - Et]} \; ; & z>0 \end{cases}$$

e $(E-V_0)^2 = q_3^2 c^2 + m^2c^4$ e $E^2 = p_3^2c^2 + m^2c^4$. Todos os momentos são na direção $\hat{z}$.

Aplicando continuidade em $z=0$:

$$u^{(+)}(p) + r\,u^{(+)}(-p) = t\,u^{(+)}(q)$$

e

$$u^{(+)}(p\hat{z}) = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2c^2p}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ cp/E+mc^2 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad u^{(+)}(-p\hat{z}) = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2c^2p}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -cp/E+mc^2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{e} \quad u^{(+)}(q\hat{z}) = \sqrt{\frac{E-V_0+mc^2}{2c^2q}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ cq/E-V_0+mc^2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Assim: $1+r = \sqrt{\frac{p}{q}\frac{E-V_0+mc^2}{E+mc^2}}\, t = at$; $1-r = \sqrt{\frac{q}{p}\frac{E+mc^2}{E-V_0+mc^2}} = a^{-1}t$

então $t = \frac{2}{(a+a^{-1})}$ e $r = \frac{a-a^{-1}}{a+a^{-1}}$; e desta forma os coeficientes de reflexão e transmissão são:

$$R = |r|^2 = \left|\frac{a^2-1}{a^2+1}\right|^2 = \left|\frac{p(E-V_0+mc^2) - q(E+mc^2)}{p(E-V_0+mc^2)+q(E+mc^2)}\right|^2 ; \quad T = \frac{4|a|}{|a^2+1|^2} = 1-R .$$

Assim, supostamente a probabilidade parece conservada. Porém, calando a em termos de E e V_0:

$$a^2 = \frac{p}{q}\frac{E-V_0+mc^2}{E+mc^2} = \sqrt{\frac{E-mc^2}{E+mc^2}}\sqrt{\frac{E+mc^2-V_0}{E-mc^2-V_0}}$$

então, temos 3 casos: i) se V_0 pequeno, a^2 real e positivo $\Longrightarrow R<1$, ok.

ii) Se $V_0 > E-mc^2$, a^2 imaginário $\Longrightarrow R=1$, ok. da MQNR

iii) Se $V_0 > E+mc^2$, a^2 real e $<0 \Longrightarrow R>1$ (?) e q é real $\Rightarrow T>0$ (??)

Comentários sobre o paradoxo:

— Problemas para localizar a partícula em intervalos $\sim \hbar/mc$

— Criação de pares: sistema com $E=0$ instável.

— Soluções com $E<0$.

— Número de partículas não-conservado.

O Spin

Na hamiltoniana não relativística, o momento angular

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

é conservado. Porém, no caso relativístico:

$$i\hbar \frac{d\vec{L}}{dt} = [\vec{L}, \mathcal{H}] = [\vec{r}\times\vec{p}, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \alpha_4 mc^2] = c\vec{\alpha}\cdot[\vec{r}\times\vec{p}, \vec{p}] = i\hbar c\, \vec{\alpha}\times\vec{p} \neq 0$$

Considere agora $\mathbb{1}\otimes\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$. Ele satisfaz:

$$[\sigma^i, \alpha^j] = \left[\begin{pmatrix} \sigma^i & 0 \\ 0 & \sigma^i \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j \\ \sigma^j & 0 \end{pmatrix}\right] = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i\sigma^j \\ \sigma^i\sigma^j & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j\sigma^i \\ \sigma^j\sigma^i & 0 \end{pmatrix} = 2i\varepsilon^{ij}{}_k \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix} = 2i\varepsilon^{ij}{}_k \alpha^k$$

Assim $i\hbar \frac{d\vec{\sigma}}{dt} = [\vec{\sigma}, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \alpha_4 mc^2] = -2ic\,\vec{\alpha}\times\vec{p}$ e desta forma $\vec{J} = \vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ é conservado!

O termo $\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ é o momento angular intrínseco. Pode-se verificar que:

$$\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}\, u^{(\pm)}(p\hat{z}) = \pm\frac{\hbar}{2} u^{(\pm)}(p\hat{z}) \; ; \quad e \quad \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}\, v^{(\pm)}(p\hat{z}) = \pm\frac{\hbar}{2} v^{(\pm)}(p\hat{z})$$

E desta forma $u^{(+)}(p\hat{z})$ e $v^{(+)}(p\hat{z})$ têm spin $+\hbar/2$, e analogamente para $u^{(-)}(p\hat{z})$ e $v^{(-)}(p\hat{z})$.

Acoplamento eletromagnético.

o preceito do acoplamento mínimo prevê:

$$\vec{p} \longrightarrow \vec{p} + \frac{q}{c}\vec{A} \quad e \quad \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} + q\phi$$

Temos: $\mathcal{H} = c\vec{\alpha}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) + \alpha_4 mc^2 + e\phi$

e as equações de Hamilton para $\vec{x}$ e $\vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$ (a velocidade) são:

$$i\hbar\frac{d\vec{x}}{dt} = [\vec{x}, \mathcal{H}] = i\hbar c\vec{\alpha} \quad \text{e} \quad i\hbar\frac{d\vec{\pi}}{dt} = [\vec{\pi}, \mathcal{H}] - i\hbar\frac{e}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

$$= i\hbar e\underbrace{\left(+\vec{\nabla}(\vec{\alpha}\cdot\vec{A})\right)}_{\frac{e}{c}c\vec{\alpha}\cdot[\vec{A},\vec{p}]} - i\hbar\left(e\vec{\nabla}\phi + \frac{e}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right)$$

$$i\hbar\frac{d\vec{\pi}}{dt} = e\left(\vec{E} + \left[(\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla})\vec{A} + (\vec{A}\cdot\vec{\nabla})\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\times(\vec{\nabla}\times\vec{A}) - (\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla})\vec{A} + \vec{A}\times(\vec{\nabla}\times\vec{\alpha})\right]\right)$$

$$= e(\vec{E} + \vec{\alpha}\times\vec{B}) \implies \text{operador para força de Lorentz.}$$

Faça a decomposição $\Psi = \begin{pmatrix}\eta_1\\ \eta_2\end{pmatrix}$:

$$i\hbar\frac{\partial\eta_1}{\partial t} = c\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\eta_2 + e\phi\,\eta_1 + mc^2\eta_1$$

$$i\hbar\frac{\partial\eta_2}{\partial t} = c\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\eta_1 + e\phi\,\eta_2 - mc^2\eta_2$$

No limite não-relativístico, mc^2 é muito maior que todos os termos cinéticos. Fazendo a decomposição:

$$\eta_1 = e^{-imc^2t/\hbar}\phi_1 \; ; \qquad e \qquad \eta_2 = e^{-imc^2t/\hbar}\phi_2$$

Teremos: $i\hbar\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = c\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\Phi_2 + e\phi\Phi_1$ e $i\hbar\frac{\partial\Phi_2}{\partial t} = c\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\Phi_1 + e\phi\Phi_2 - 2mc^2\Phi_2$

assumindo $e\phi \ll 2mc^2$ - fisicamente, que a energia associada ao campo eletrostático é baixa se comparada a de um par elétron-pósitron - podemos aproximar a segunda equação por:

$$\Phi_2 \cong \frac{1}{2mc}\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\Phi_1 \ll \Phi_1$$

e assim: $i\hbar\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2m}\left[\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]^2 + e\phi\right\}\Phi_1 \longrightarrow$ Equação de Pauli.

Note que $\left[\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]^2 = \sigma^i\sigma^j\left(p_i - \frac{e}{c}A_i\right)\left(p_j - \frac{e}{c}A_j\right) = \left(\delta^{ij} + i\varepsilon^{ij}{}_k\sigma^k\right)\left(p_i - \frac{e}{c}A_i\right)\left(p_j - \frac{e}{c}A_j\right)$

$$= \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - i\frac{\hbar e}{ic}\varepsilon^{ij}{}_k(\partial_i A_j)\sigma^k = \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{\hbar e}{c}\vec{B}\cdot\vec{\sigma}$$

E então a equação de Pauli pode ser reescrita como:

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc}\vec{B}\cdot\vec{\sigma} + e\phi\right]\Phi_1$$

Onde o termo de acoplamento com o spin

$$H_{mag} = -\frac{e\hbar}{2mc}\vec{\sigma}\cdot\vec{B} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$$

prediz um momento magnético definido por

$$\vec{\mu} = \frac{e}{mc}\frac{\hbar\vec{\sigma}}{2} = 2\frac{e}{2mc}\vec{S}$$, com um fator de Landé, ou razão giromagnética,

dada por $\boxed{g=2}$

O átomo de hidrogênio.

Na presença de um campo eletrostático: $\phi = \frac{Ze}{r}$, a equação de Dirac é:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \alpha_4 mc^2 + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi$$

que, originalmente escrita em coordenadas cartesianas, precisam agora ser escritas em coordenadas polares.

Para isso lembramos que o operador do momento angular total é conservado:

$$\vec{J} = \vec{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\Sigma}$$

Considere $(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})^2 = \Sigma^i\Sigma^j L_i L_j = (\delta^{ij} + i\varepsilon^{ij}{}_k\Sigma^k)L_iL_j = L^2 + i(\vec{\Sigma}\cdot(\vec{L}\times\vec{L})) = L^2 - \hbar\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}$

(usando $[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ij}{}^k L_k$). Completando quadrados: $(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})^2 = (\vec{L} + \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma})^2 - 2\hbar\vec{\Sigma}\cdot\vec{L} - \frac{3}{4}\hbar^2$, ou ainda:

$$\left((\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}) + \hbar\right)^2 = J^2 + \frac{1}{4}\hbar^2$$ → lado esquerdo é constante de movimento!

Curiosamente, $(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}) + \hbar$ <u>não</u> comuta com $\mathcal{H}$. Termo relevante:

$$(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}) = \Sigma^i\Sigma^j L_i p_j = (\delta^{ij} + i\varepsilon^{ij}{}_k\Sigma^k)L_i p_j = i\vec{\Sigma}\cdot(\vec{L}\times\vec{p})$$

Ao passo que $(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p})(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}) = i\vec{\Sigma}\cdot(\vec{p}\times\vec{L})$. Assim, o anticomutador (definido por $\{A,B\} = AB + BA$) é:

$$\{(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}), (\vec{\Sigma}\cdot\vec{p})\} = -2\hbar\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}$$, ou seja $\{(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}) + \hbar, (\vec{\Sigma}\cdot\vec{p})\} = 0$ → anticomuta!

Definindo ρ_1: $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} = \rho_1\vec{\sigma}$, e $\rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \alpha_4$ de tal forma que $\{\rho_3, \rho_1\} = 0$,

temos o operador $j\hbar = \rho_3((\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}) + \hbar)$, que comuta com a hamiltoniana:

Usando a identidade $[AB, CD] = A\{C,B\}D - AC\{B,D\} + \{A,C\}DB - C\{A,D\}B$, temos:

$$[\rho_3(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}+\hbar),\ \rho_1\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}] = \rho_3\{(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})+\hbar,\ \rho_1\}(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}) - \rho_3\rho_1\{(\vec{\Sigma}\cdot\vec{L}+\hbar,\ \vec{\Sigma}\cdot\vec{p}\} +$$

$$\{\rho_3,\rho_1\}(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p})((\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})+\hbar) - \rho_1\{\rho_3,(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p})\}((\vec{\Sigma}\cdot\vec{L})+\hbar) = 0$$

onde cada parcela se anula identicamente. O operador j é assim constante de movimento, e:

$$\hbar^2 j^2 = J^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 = \left(\ell+\frac{1}{2}\right)\left(\ell+\frac{3}{2}\right)\hbar^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 = (\ell^2+2\ell+1)\hbar^2 = (\ell+1)^2\hbar^2$$

então j adquire valores $j = 1, 2, \dots$ (inteiros).

também temos: $(\vec{\Sigma}\cdot\vec{r})(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}) = \vec{r}\cdot\vec{p} + i\vec{\Sigma}\cdot\vec{L} = rp_r + i\rho_3 j\hbar - i\hbar$; onde definimos a componente radial p_r.

E também definimos o operador ϵ: $r\epsilon = \rho_1(\vec{\Sigma}\cdot\vec{r})$; que comuta com r e satisfaz $r^2\epsilon^2 = [\rho_1(\vec{\Sigma}\cdot\vec{r})]^2 = r^2$

ou seja $\epsilon^2 = 1$, que nos diz que os autovalores são ± 1.

Note que $\rho_1(\vec{\Sigma}\cdot\vec{r})$ também comuta com j, o que nos diz que ϵ comuta com j.

Finalmente, ϵ também comuta com p_r:

$$[(\vec{\Sigma}\cdot\vec{r}), \vec{r}\cdot\vec{p}] = \vec{\Sigma}\cdot([\vec{r}, \vec{r}\cdot\vec{p}]) = i\hbar(\vec{\sigma}\cdot\vec{r})$$

que resulta em $r\epsilon r p_r - rp_r(r\epsilon) = i\hbar r\epsilon$, ou $r^2\epsilon p_r - r^2 p_r\epsilon = 0 \Rightarrow [\epsilon, p_r] = 0$.

Desta forma podemos reescrever a hamiltoniana em termos dos operadores comutantes p_r, j e ϵ:

usando $r\epsilon\rho_1(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}) = rp_r + i\rho_3 j\hbar - i\hbar$, ou seja $\rho_1(\vec{\Sigma}\cdot\vec{p}) = \epsilon\left(p_r - \frac{i\hbar}{r}\right) + i\epsilon\rho_3\frac{j\hbar}{r}$, temos $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = +e\phi + c\epsilon\left(p_r - \frac{i\hbar}{r}\right) + ic\epsilon\rho_3\frac{j\hbar}{r} + \rho_3 mc^2$$

ϵ e ρ_3 comutam com os outros operadores e anticomutam entre si. Escolha a base na qual:

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \epsilon = \begin{pmatrix} 0 & -i\mathbb{1} \\ i\mathbb{1} & 0 \end{pmatrix}$$

e faça a decomposição $\psi = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}$ e $\phi = -\frac{e}{r}$. O sistema resultante será:

$$\left(\frac{E}{c} + \frac{e^2}{cr}\right)\eta_1 + \hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\eta_2 + \frac{j\hbar}{r}\eta_2 - mc\eta_1 = 0$$

$$\left(\frac{E}{c} + \frac{e^2}{cr}\right)\eta_1 - \hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\eta_1 + \frac{j\hbar}{r}\eta_1 + mc\eta_2 = 0.$$

Definindo $a_1 = \frac{\hbar}{mc - E/c}$ e $a_2 = \frac{\hbar}{mc + E/c}$:

$$\left(\frac{1}{a_1} - \frac{\alpha}{r}\right)\eta_1 - \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{j+1}{r}\right)\eta_2 = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{1}{a_2} + \frac{\alpha}{r}\right)\eta_2 - \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{j-1}{r}\right)\eta_1 = 0$$

onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$ é um número pequeno e $a_1 > a_2$. Com a substituição $\eta_{1,2} = e^{-r/a} f_{1,2}$ $(a = \sqrt{a_1 a_2})$:

e definindo $\varepsilon = \frac{a_1 - a_2}{2a_1a_2} = \frac{E}{\hbar c}$ e $\mu = \frac{a_1 + a_2}{2a_1a_2} = \frac{mc}{\hbar}$, temos o sistema:

$$\begin{pmatrix} \mu - \varepsilon - \frac{\alpha}{r} & -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{a} - \frac{j+1}{r} \\ -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{a} + \frac{j-1}{r} & \mu + \varepsilon + \frac{\alpha}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = 0$$

Que iremos resolver pelo método de Frobenius. Substituindo $f_{1,2} = \sum_n C_n^{1,2} r^{n+s}$, e coletando termos de mesma ordem:

$$(\mu - \varepsilon) C_n^1 - \alpha C_{n+1}^1 - (n+s) C_{n+1}^2 + \frac{1}{a} C_n^2 - (j+1) C_{n+1}^2 = 0$$

$$(\mu + \varepsilon) C_n^2 + \alpha C_{n+1}^2 - (n+s) C_{n+1}^1 + \frac{1}{a} C_n^1 + (j-1) C_{n+1}^1 = 0$$

Para determinar s, precisamos impor condições de contorno pelas quais $C_{-1}^{1,2} = 0$. Caso contrário a função de onda não convergirá para $r \to 0$:

$$-\alpha C_0^1 - (s-1) C_0^2 - (j+1) C_0^2 = 0, \quad \text{e} \quad \alpha C_0^2 - (s-1) C_0^1 + (j-1) C_0^1 = 0$$

que tem solução não trivial se:

$$\alpha^2 + s^2 - j^2 = 0, \quad \text{ou} \quad s = +\sqrt{j^2 - \alpha^2}$$, e a raiz negativa não converge.

Note que, como $j \geq 1$, s é positivo. Note também que no limite não-relativístico, $\alpha \to 0$.

O comportamento assintótico para n grande é regido pelas equações:

$$(n+s+j+1) C_{n+1}^2 + \alpha C_{n+1}^1 = \frac{1}{a_1} C_n^1 + \frac{1}{a} C_n^2$$

$$(n+s-j+1) C_{n+1}^1 - \alpha C_{n+1}^2 = \frac{1}{a_2} C_n^2 + \frac{1}{a} C_n^1$$

multiplicando a 1ª por a, a 2ª por a_2 e subtraindo o resultado:

$$a(n+s+j+1) C_{n+1}^2 + a\alpha C_{n+1}^1 = a_2 (n+s-j+1) C_{n+1}^1 - a_2 \alpha C_{n+1}^2$$

E assim $$\left[a(n+s+j+1)+a_2\alpha\right]C^2_{n+1} = \left[a_2(n+s-j+1)-a\alpha\right]C^1_{n+1} \qquad (*)$$

para n grande: $$aC^2_n \cong a_2 C^1_n$$

e assim $$nC^1_{n+1} \cong \frac{1}{a_2}C^2_n + \frac{1}{a}C^1_n$$

que leva a $$\frac{C^1_{n+1}}{C^1_n} \simeq \frac{2}{a}\frac{1}{n}$$

e a série ter comportamento assintótico como: $\cong \sum_n \frac{1}{n!}\left(\frac{2r}{a}\right)^n = e^{2r/a}$

assim as soluções normalizáveis são aquelas em que a série termina para algum $\underline{n}$.

$$\frac{1}{a_1}C^1_n + \frac{1}{a}C^2_n = 0, \quad e \quad \frac{1}{a_2}C^2_n + \frac{1}{a}C^1_n = 0 \qquad (\text{equações equivalentes})$$

Donde $C^2_n = -\frac{a_2}{a}C^1_n$, e, substituindo em $(*)$, temos:

$$-\frac{a_2}{a}\left[a(n+s+j)+a_2\alpha\right] = a_2(n+s-j) - a\alpha$$

ou $$-a_2a(n+s+j) - a_2^2\alpha - aa_2(n+s-j) + a^2\alpha = 0 \longrightarrow 2aa_2(n+s) = (a_2^2 - a^2)\alpha$$

donde $$\frac{n+s}{a} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right)\alpha \Longrightarrow \frac{(n+s)^2}{a^2} = \frac{E^2}{\hbar^2c^2}\alpha^2 \Longrightarrow (n+s)^2\frac{M^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2} = \frac{E^2}{\hbar^2c^2}\alpha^2$$

isolando E: $$(n+s)^2 = \frac{E^2\alpha^2}{M^2c^4 - E^2} \Longrightarrow \left((n+s)^2 + \alpha^2\right)E^2 = M^2c^4(n+s)^2$$

e, finalmente: $E = Mc^2\left(1 + \frac{\alpha^2}{(n+\sqrt{j^2-\alpha^2})}\right)^{-1/2}$, são os níveis de energia do átomo de hidrogênio.

É instrutivo expandir E como série de potências em α:

$$E = Mc^2\Big(\underbrace{1}_{\substack{\text{energia}\\ \text{de repouso}}} - \underbrace{\frac{\alpha^2}{2(n+j)^2}}_{\substack{\text{estrutura}\\ \text{não-relativística}}} + \underbrace{\left(\frac{3}{8(n+j)^2} - \frac{1}{2j(n+j)^3}\right)}_{\substack{\text{estrutura fina:}\\ \text{spin-órbita}}}\alpha^4 + \dots\Big)$$

como exercício pode-se calcular a forma funcional das soluções.

Limite não relativístico e os termos de estrutura fina.

A equação de Pauli contém a primeira aproximação relativística para a interação elétron-campo eletromagnético. A expansão sistemática em potências de $\frac{v}{c} = \frac{pc}{E}$ nos dará, além da interação spin-campo magnético, os termos associados com a estrutura fina do átomo de hidrogênio. Considere a equação de Dirac na presença de um potencial genérico V:

$$(E - V - mc^2)\eta_1 - c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\eta_2 = 0 \quad e \quad (E - V + mc^2)\eta_2 - c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\eta_1 = 0$$

Donde tiramos: $\eta_2 = (E - V + mc^2)^{-1} c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\eta_1$; e

$$(E - V - mc^2)\eta_1 = c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\left[\frac{1}{E - V + mc^2}\right]c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})\eta_1$$

Usando $\frac{1}{E-V+mc^2} = \frac{1}{2mc^2 + E_s - V} = \frac{1}{2mc^2}\left(1 + \frac{E_s - V}{2mc^2}\right)^{-1} \cong \frac{1}{2mc^2}\left(1 - \frac{E_s - V}{2mc^2}\right)$; uma expansão não-relativística, temos, para η_1:

$$E_s\eta_1 \cong \left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})(E_s - V)(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})}{4m^2c^2}\right]\eta_1$$

usando $\sigma^i\sigma^j = \delta^{ij} + i\varepsilon^{ij}{}_k\sigma^k$, podemos calcular o 3º termo do lado direito da equação:

$$\sigma^i p_i (E_s - V)\sigma^j p_j = \delta^{ij} p_i (E_s - V) p_j + i\varepsilon^{ij}{}_k p_i (E_s - V) p_j \sigma^k$$

$$= p^2(E_s - V) + \delta^{ij}[(E_s - V), p_j] + i\varepsilon^{ij}{}_k p_i p_j (E_s - V) + i\varepsilon^{ij}{}_k p_i [(E_s - V), p_j]\sigma^k$$

$$= p^2(E_s - V) - i\hbar\,\delta^{ij} p_i \nabla_j V + \hbar(\vec{p}\times\vec{\nabla}V)\cdot\vec{\sigma}$$

como, em primeira ordem, $(E_s - V)\eta_1 = \frac{p^2}{2m}\eta_1$, o primeiro termo é a correção $\propto p^4$ na energia cinética

Assim $$E_s\eta_1 = \left\{\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar\vec{\sigma}\cdot(\vec{p}\times\vec{\nabla}V)}{4m^2c^2} + \frac{i\hbar\,\vec{p}\cdot\vec{\nabla}V}{4m^2c^2}\right\}\eta_1$$

o quarto termo é a correção spin-órbita:

$$H_{so} = -\frac{\hbar\vec{\sigma}\cdot(\vec{p}\times\vec{\nabla}(-e^2/r))}{4m^2c^2} = \frac{-\hbar e^2}{4m^2c^2}\,\frac{\vec{\sigma}\cdot(\vec{p}\times\vec{r})}{r^3} = \frac{\hbar e^2}{4m^2c^2r^3}\,\vec{\sigma}\cdot(\vec{r}\times\vec{p}) = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\,\vec{S}\cdot\vec{L}$$

com o fator de Thomas embutido.

Note que o 5º termo não é hermiteano! Isto se deve ao fato da função de onda de Schrödinger não ser η_1, mas sim uma mistura de η_1 & η_2. Para ver isto, note que a densidade de probabilidade não é $\eta_1^\dagger \eta_1$ mas $\eta_1^\dagger \eta_1 + \eta_2^\dagger \eta_2$. Assim definimos a função de onda de Schrödinger como a raiz quadrada de $\eta_1^\dagger \eta_1 + \eta_2^\dagger \eta_2$, ou

$$|\Psi|^2 = \eta_1^\dagger\left(1 + \frac{p^2}{4m^2c^2}\right)\eta_1 \quad ; \text{ na aproximação } \eta_2 \simeq \frac{c(\vec{\sigma}\cdot\vec{p})}{2mc^2}\eta_1 .$$

Assim temos $\Psi \cong \left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}\right)\eta_1$, e eliminando este termo acima, teremos uma equação hermiteana: $H_s = H + \left[\frac{p^2}{8m^2c^2}, V\right]$. Calculando o termo do comutador, temos a hamiltoniana de Darwin:

$$H_D = \frac{1}{8m^2c^2}\left(-2\vec{p}\cdot[\vec{p}, V] + [\vec{p}\cdot\vec{p}, V]\right) = -\frac{1}{8m^2c^2}[\vec{p}\cdot,[\vec{p}, V]] = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V = \frac{\pi\hbar^2 e^2}{2m^2c^2}\delta(\vec{r})$$

O termo de Darwin afeta apenas os estados s:

$$\langle 100|H_D|100\rangle = \frac{e^2\hbar^2\pi}{2m^2c^2}\frac{1}{\pi a_0^3} = \frac{1}{2}mc^2\alpha^4$$

em geral $\langle n00|H_D|n00\rangle = \frac{1}{2}\frac{mc^2\alpha^4}{n^3}$

Como completeza, tratamos o termo spin-órbita a partir da identidade:

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

e, na base usual $\langle j', m'; \ell', \tfrac{1}{2}|H_{s.o.}|j, m; \ell, \tfrac{1}{2}\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}\delta_{\ell\ell'}\frac{e^2}{4m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{n\ell}\hbar^2\left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}\right]$

e assim $E^1_{s.o.} = \frac{\hbar^2 e^2}{4m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{n\ell}\left[\begin{array}{ll}\ell & \text{se } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -(\ell+1) & \text{se } j = \ell - \frac{1}{2}\end{array}\right. = \frac{1}{4}mc^2\alpha^4\frac{\left\{\begin{array}{c}\ell \\ -(\ell+1)\end{array}\right\}}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}$

Assim, finalmente,

$$E^1_{est.fina} = E^1_T + E^1_{s.o.} = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2}\,\frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)$$