5. Mecânica quântica relativista

Equação de Klein-Gordon

A generalização de mecânica quântica para partículas com velocidades próximas à de luz requer a revisão das suas esquemas básicas, começando desde mesmo formalismo de Hamilton. O tratamento relativista produz os novos conceitos dinâmicos para micropartículas, como spin ou antipartículas.

Começamos de caso mais simples das partículas sem spin (por exemplo, tais são os π ou K mesões). Para realizar a habitual correspondência: $\boldsymbol{p} \to -i\hbar\nabla$, $E \to i\hbar\partial/\partial t$, partimos da relação relativista para energia:

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4,$$

chegando a seguinte equação:

$$\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \psi(\boldsymbol{r},t) = \left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)^2 \psi(\boldsymbol{r},t) + m^2c^2\psi(\boldsymbol{r},t)$$

Esta equação foi obtida primeiro por O. Klein e W. Gordon (1926). Equação de Klein-Gordon também pode ser apresentada em forma reminescente de equação de onda e.m.:

bosões massivos

$$\square\psi(\boldsymbol{r},t)=\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\psi(\boldsymbol{r},t)$$

Introdução dos campos e.m. nesta equação segue o modo habitual:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-e\varphi,$$

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\rightarrow\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A},$$

resultando em:

$$\frac{1}{c^2}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-e\varphi\right)^2\psi(\boldsymbol{r},t)=\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+m^2c^2\right]\psi(\boldsymbol{r},t)$$

Nesta forma, equação de Klein-Gordon apresenta explicitamente invariância relativista com respeito às transformações de Lorentz sobre 4-vector (t, $\boldsymbol{r}$):*

$$r'_{\parallel} = \frac{r_{\parallel} - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \qquad r'_{\perp} = r_{\perp}, \qquad t' = \frac{t - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{v}/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \qquad \text{(L)}$$

transformando-se a função de onda de modo covariante: $\psi(\boldsymbol{r},t) \to \psi'(\boldsymbol{r}',t')$.

A solução de equação K.-G. para partícula livre:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = e^{i(\boldsymbol{pr} - Et)/\hbar}, \qquad \text{(F)}$$

para cada valor de impulso $\boldsymbol{p}$ admite dois valores de energia: $E = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$, tanto positivo como negativo (comparem com o valor puramente positivo $p^2/2m$ para uma partícula não relativista!) Esta dualidade significa existência, ao lado das partículas com $E > 0$, também as antipartículas com $E < 0$.

---

* Os índices $\parallel,\perp$ correspondem às componentes de vector posição $\boldsymbol{r}$, paralela e perpendicular ao vector de velocidade relativa $\boldsymbol{v}$ do novo referencial com respeito ao inicial.

Outra diferença com respeito à equação não relativista de Schroedinger consiste em que a equação K.-G. é de 2ª ordem em derivada temporal, portanto as suas soluções possuem um número quântico adicional, nomeadamente a <u>*carga*</u> (ver abaixo). Por fim, *não* existe a versão "estacionária" de eq. K.-G., com $\psi(\boldsymbol{r})$ independente de tempo. Portanto aqui perde sentido a densidade $\psi^*(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r})$ como a probabilidade de encontrar partícula no ponto $\boldsymbol{r}$ (o valor $\psi^*\psi$ pode tornar-se *negativo*).

Reparando que a função complexa conjugada $\psi^*(\boldsymbol{r},t)$ satisfaz à mesma eq. K.-G. (em ausência dos campos) que $\psi(\boldsymbol{r},t)$: $[\Box - (mc/\hbar)^2]\,\psi^* = 0$, chegamos a uma identidade:

$$\psi^*[\Box - (mc/\hbar)^2]\,\psi - \psi[\Box - (mc/\hbar)^2]\,\psi^* = 0,$$

que logo pode ser apresentada em forma padrão de equação de continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t) - \nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = 0.$$

Aqui

$$\rho(\mathbf{r},t)=\frac{i\hbar}{2mc^2}\left[\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi-\psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\right],$$

densidade de "carga", a carga total é conservada: $\partial/\partial t\int\rho d\boldsymbol{r} = 0$, mas $\rho \neq 0$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t)=\frac{\hbar}{2im}\left[\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right].$$

densidade de "corrente"

Em presença dos campos e.m. as densidades acima apresentam-se como:

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{2mc^2}\left[\psi^*\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-e\varphi\right)\psi+\psi\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-e\varphi\right)\psi^*\right],$$

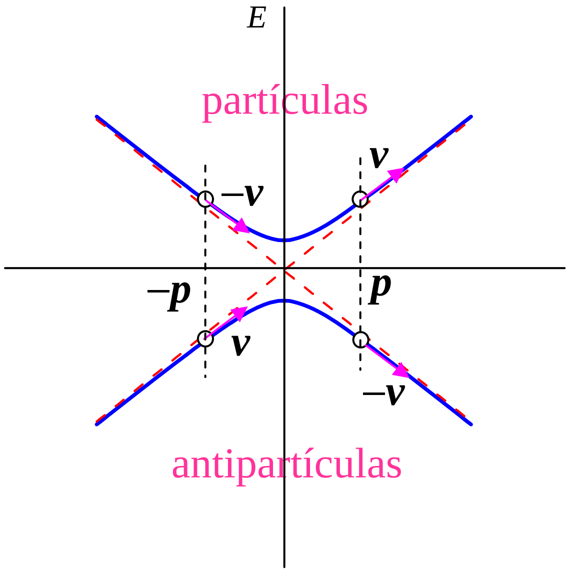
$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{2m}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi+\psi^*\left(-\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi^*\right].$$

É notável que as densidades ρ, $\boldsymbol{j}$ tornam-se nulas (em ausência dos campos) em caso de função ψ ser real.

Partículas e antipartículas

Para uma partícula livre com impulso $\boldsymbol{p}$, energia $E = E_{\boldsymbol{p}}$ (ligados através de relação $E^2 - p^2c^2 = m^2c^4$) e a função de onda, Eq. (F), as densidades ρ, $\boldsymbol{j}$ são:

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = \frac{E}{mc^2}, \qquad \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\boldsymbol{p}}{m} = \frac{\rho c^2}{E}\,\boldsymbol{p}.$$



Elas transformam-se como um 4-vector (E, $\boldsymbol{p}$) sob as transformações de Lorentz. Verifica-se que a densidade de carga (e portanto, a carga total) é positiva para <u>partículas</u> ($E > 0$). Mas para antipartículas (com $E = -\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ para o mesmo valor de $\boldsymbol{p}$) esta densidade é <u>negativa</u>, e a sua velocidade $\boldsymbol{v}$ está oposta ao impulso $\boldsymbol{p}$ (e também à corrente).

Considerando a eq. K.-G. para ψ^* em <u>presença</u> dos campos:

$$\frac{1}{c^2}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+e\varphi\right)^2\psi^*(\boldsymbol{r},t)=\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+m^2c^2\right]\psi^*(\boldsymbol{r},t)$$

notamos que esta indica a <u>inversão de carga</u>, comparando com a para ψ. Mas a solução livre desta equação (a conjugada complexa de Eq. (F)):

$$\psi^*(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{e}^{i(-\boldsymbol{pr} + Et)/\hbar},$$

indica também a <u>inversão de energia</u>. Portanto a transformação : $\psi \rightarrow \psi^*$, chamada <u>conjugação de carga</u>, converte partículas em antipartículas e vice versa. Sob esta transformação temos:

$$\rho \rightarrow \rho_C = -\rho,$$

$$\boldsymbol{j} \rightarrow \boldsymbol{j}_C = -\boldsymbol{j}.$$

Equação K.-G. de 1ª ordem

Da analise anterior surge uma questão interessante: se é possível obter uma equação quântica relativista da 1ª ordem em tempo, como a de Schroedinger?

A resposta é <u>sim</u>, mas *não* para função de onda ψ *escalar*. Definimos 2 funções a partir da uma solução ψ de Eq. (A):

$$\phi_{1,2} = \frac{1}{2}\left[1 \pm \frac{1}{mc^2}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\right]\psi$$

Logo verifica-se que o 2-spinor $\phi = \begin{pmatrix}\phi_1 \\ \phi_2\end{pmatrix}$ satisfaz a equação matricial:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\phi = \left[\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\left(\hat{\tau}_3 + i\,\hat{\tau}_2\right) + mc^2\hat{\tau}_3\right]\phi$$

com as matrizes de Pauli $\hat{\tau}_i$.

Nestes termos, a densidade de carga ρ escreve-se como:

$$\rho = \phi^{\dagger} \hat{\tau}_3 \phi$$

(sendo $\phi^{\dagger} = (\phi_1{}^*, \ \phi_2{}^*)$, o spinor conjugado), portanto ϕ_1 pode ser interpretada como a função de onda das <u>partículas</u> e ϕ_2 das <u>antipartículas</u>. A conjugação de carga realiza-se aqui por meio de operação:

$$\phi \to \phi_C = \hat{\tau}_1 \phi^*, \qquad \phi^* = \begin{pmatrix} \phi_1{}^* \\ \phi_2{}^* \end{pmatrix}.$$

Para partículas <u>com spin</u> as equações de 1ª ordem tornam-se ainda mais complicadas, como se vê no caso seguinte de equação de Dirac.

Equação de Dirac

P.A.M. Dirac (1928) levantou a questão de construir equação de onda relativista para partículas com spin ½. Neste caso, aparte de dois graus de liberdade relacionados com a carga, temos ainda 2 estados de spin. Portanto a função de onda deve ter em total 2×2 = 4 componentes. A ideia de Dirac consistiu em "tirar a raiz quadrada" de expressão $E^2 - p^2c^2$ (invariante relativista) em espaço das matrizes 4×4, procurando uma combinação matricial:

$$\hat{\beta}E - \hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \boldsymbol{p}c \qquad\qquad \hat{\beta},\ \ \hat{\alpha}_i,\ i = 1,2,3$$

sendo as matrizes 4×4

que desse o quadrado:

$$\left(\hat{\beta}E - \hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \boldsymbol{p}c\right)^2 = E^2 - p^2c^2$$

Esta equação implica a serie das relações matriciais:

$$\hat{\beta}^2 = 1, \qquad \left(\hat{\beta}\hat{\alpha}_i\right)^2 = -1,$$
$$\left\{\hat{\beta}, \hat{\beta}\hat{\alpha}_i\right\} = 0, \qquad \left\{\hat{\beta}\hat{\alpha}_i, \hat{\beta}\hat{\alpha}_j\right\} = 0, \quad i \neq j. \qquad \text{(R)}$$

Estas relações de comutação podem ser satisfeitas com a escolha particular das matrizes:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix}, \qquad \hat{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\tau}} \\ \hat{\boldsymbol{\tau}} & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(M)}$$

chamada a <u>representação mestra</u>, mas existe o número infinito das outras representações obtidas desde Eq. (M) a partir das transformações de Lorentz, Eq. (L), de 4-vector $(\hat{\beta}, \hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}})$.

Multiplicando o invariante relativista $\hat{\beta}E - \hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \boldsymbol{p}c = mc^2$ por $\hat{\beta}$ e trocando grandezas clássicas por operadores: $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$, $\boldsymbol{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$, chegamos a <u>equação de Dirac</u>:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left(c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \frac{\hbar}{i}\nabla + \hat{\beta}mc^2 \right)\psi \qquad \text{(D)}$$

onde $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$ é um <u>4-spinor</u>.

Em presença dos campos e.m., Eq. (D) torna-se:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi = \left[c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) + \beta mc^2\right]\psi$$

tendo a forma covariante com respeito às transformações de Lorentz (comparem com eq. K.-G. para partículas sem spin).

Consideramos as soluções de eq. Dirac para electrão livre, começando desde o seu estado de repouso e logo passando ao estado com velocidade $\boldsymbol{v}$, através de transformação de Lorentz correspondente. Temos no repouso:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{e}^{-iEt/\hbar}u,$$

com o spinor u sendo o próprio da matriz $\hat{\beta}$: $\hat{\beta}u = (E/mc^2)u$.

Mas, segundo a 1ª das Eqs. (R), os valores próprios de $\hat{\beta}$ são ±1, portanto concluímos que a energia de repouso $E = \pm mc^2$, correspondente às partículas ou antipartículas. Para cada destes dois valores de energia (marcados por índices ±) temos ainda dois possíveis valores de spin (↑↓), portanto em total há 4 possíveis spinors u para estado de repouso:

$$u_{\uparrow}^{(+)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_{\downarrow}^{(+)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_{\downarrow}^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_{\uparrow}^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Para obter daqui os spinors correspondentes aos estados com impulso finito $\boldsymbol{p}$, é necessária a transformação de Lorentz associada com velocidade $\boldsymbol{v} = -c^2\boldsymbol{p}/E_{\boldsymbol{p}}$.

Transformações de Lorentz e 4-spinors

Em diferença das soluções escalares de eq. K.-G., os 4-spinors de Dirac estão sujeitos à característica lei de transformação Lorentz.* O operador correspondente à velocidade $\boldsymbol{v}$ apresenta-se como:

$$L(\boldsymbol{v}) = \exp(-\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\omega}/2) = \cosh\frac{\omega}{2} - \boldsymbol{\alpha}\cdot\frac{\boldsymbol{v}}{v}\,\mathrm{senh}\,\frac{\omega}{2}$$

onde a matriz $\boldsymbol{\alpha}$ é definida pela Eq. (M) e o vector $\boldsymbol{\omega} = (\boldsymbol{v}/v)\mathrm{arctanh}(v/c)$. Usando as relações:

$$\cosh\frac{\omega}{2} = \sqrt{\frac{E_{\boldsymbol{p}}}{2mc^2} + \frac{1}{2}}, \qquad \frac{\boldsymbol{v}}{v}\tanh\frac{\omega}{2} = \frac{-c\boldsymbol{p}}{E_{\boldsymbol{p}} + mc^2},$$

apresentamos acção de operador de Lorentz $L(\boldsymbol{v})$ sobre um 4-spinor.

---

* Reparem a sua diferença da Eq. (L) para 4-vectores.

$$L(\boldsymbol{v})u_{\sigma}^{(\pm)} = \sqrt{\frac{E_{\boldsymbol{p}}}{2mc^2}+\frac{1}{2}}\left(1+\frac{c\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\alpha}}{E_{\boldsymbol{p}}+mc^2}\right)u_{\sigma}^{(\pm)}$$

Usando aqui a representação mestra, Eq. (M), temos as soluções para estado com impulso $\boldsymbol{p}$:

$$u_{\boldsymbol{p},\sigma}^{(\pm)} = u_{\sigma}^{(\pm)}\sqrt{\frac{E_{\boldsymbol{p}}}{2mc^2}+\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2m\left(E_{\boldsymbol{p}}+mc^2\right)}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & p_z & p_- \\ 0 & 0 & p_+ & -p_z \\ p_z & p_- & 0 & 0 \\ p_+ & -p_z & 0 & 0 \end{pmatrix}u_{\sigma}^{(\pm)}$$

O segundo termo aqui indica que a passagem ao outro sistema inercial produz aparição das novas componentes comparando com o 4-spinor inicial (por exemplo, antipartículas com ambos valores de spin surgem de transformação dum estado de partícula com spin definido).

Notamos também que o produto escalar $\psi^\dagger\psi = u^\dagger u$ não está conservado sob acção de $L(\boldsymbol{v})$**.** O produto invariante é $u^\dagger\beta u$, como verifica-se desde relações:

$$L\beta = \beta L^{-1}, \text{ e portanto}$$

$$u'^\dagger\beta u' = \left(u^\dagger L^\dagger\right)\beta L u = u^\dagger L\beta L u = u^\dagger\beta L^{-1}Lu = u^\dagger\beta u.$$

De mesma forma como para eq. K.-G., podem ser construidas as densidades:

$$\begin{aligned} \rho(\boldsymbol{r},t) &= \psi^\dagger(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t), \\ \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) &= c\,\psi^\dagger(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{\alpha}\psi(\boldsymbol{r},t), \end{aligned} \qquad \text{(J)}$$

que satisfazem a equação de continuidade, Eq. (C). Desde 2ª linha de Eq. (J) concluímos que a matriz $\boldsymbol{\alpha}$ tem papel de operador de velocidade. O valor $\iint\rho d\boldsymbol{r}$ é positivo e conservado em tempo portanto pode considerar-se a densidade total das partículas (em diferença de eq. K.-G.), mas números das partículas e antipartículas separadamente não se conservam.

Usando a equação de Dirac, podemos transformar Eq. (J) às expressões:

$$\rho = \frac{1}{2mc^2}\left[\overline{\psi}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\overline{\psi}\psi\right] + \underbrace{+\frac{\hbar}{2mc}\nabla\cdot\left(\overline{\psi}\, i\boldsymbol{\alpha}\,\psi\right)}_{\rho_{int},\ \text{densidade } \underline{\text{interna}}},$$

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{2m}\left[\overline{\psi}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi + \left(-\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\overline{\psi}\psi\right] + \underbrace{+\frac{\hbar}{2m}\left[\nabla\times\left(\overline{\psi}\boldsymbol{\sigma}\psi\right) - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\overline{\psi}\, i\boldsymbol{\alpha}\,\psi\right)\right]}_{\boldsymbol{j}_{int},\ \text{corrente } \underline{\text{interna}}}.$$

Aqui foi introduzido $\overline{\psi} = \psi^\dagger\beta$, e os 2 termos na corrente interna envolvem os momentos magnético $\boldsymbol{M} = \dfrac{\hbar}{2mc}\overline{\psi}\boldsymbol{\sigma}\psi$ e eléctrico $\boldsymbol{P} = \dfrac{\hbar}{2mc}\overline{\psi}(-i\boldsymbol{\alpha})\psi$.

É de notar que está satisfeita separadamente a equação de continuidade interna: $\partial\rho_{int}/\partial t + \nabla\cdot\boldsymbol{j}_{int} = 0$, portanto o movimento interno está independente do orbital. Para partículas livres com a função spinor de onda $\psi(\boldsymbol{r},t) = u_{\boldsymbol{p},\sigma}^{(\pm)}\, \mathrm{e}^{\pm i(\boldsymbol{pr} - Et)/\hbar}$, as densidades internas desaparecem, $\rho_{int} = \boldsymbol{j}_{int} = 0$, deixando só as densidades convectivas:

$$\rho = \rho_{\mathrm{conv}} = \frac{E_{\boldsymbol{p}}}{mc^2} > 0,$$

para estados com ambos sinais de energia

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_{\mathrm{conv}} = \frac{\boldsymbol{p}c^2}{E_{\boldsymbol{p}}}\rho.$$

Limite não relativista de equação de Dirac, equação de Pauli

Para separar de modo mais explicito os efeitos relativistas, consideremos o caso quando energia $|E|$ só ligeiramente ultrapassa a energia de repouso mc^2.

Apresentamos o 4-spinor ψ em chamada forma bispinor: $\psi = \begin{pmatrix} \psi^{(+)} \\ \psi^{(-)} \end{pmatrix}$,

onde 2-spinors $\psi^{(\pm)}$ são relacionados às partículas e antipartículas.*

Neste formalismo, Eq. (D) escreve-se como sistema de 2 equações:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(+)}}{\partial t} = c\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot \boldsymbol{\tau}\psi^{(-)} + \left(e\varphi + mc^2\right)\psi^{(+)} \qquad \text{(P1)}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(-)}}{\partial t} = c\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot \boldsymbol{\tau}\psi^{(+)} + \left(e\varphi - mc^2\right)\psi^{(-)} \qquad \text{(P2)}$$

---

* De facto $\psi^{(\pm)}$ descrevem as “participações” relativas dos estados de partícula ou antipartícula no estado ψ e, como já sabemos, dependem de escolha dum referencial.

Considerando o estado ψ com $E > 0$, temos $i\hbar\partial\psi^{(\pm)}/\partial t = E\psi^{(\pm)} \approx mc^2\psi^{(\pm)} + o(mc^2)$, então o termo dominante neste caso é $\psi^{(+)}$ quando participação de $\psi^{(-)}$ é fraca:

$$\psi^{(-)} \approx \underbrace{\frac{1}{2mc}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)}_{\sim v/c \ll 1} \cdot \boldsymbol{\tau}\psi^{(+)}$$

Substituindo esta expressão em Eq. (P1), temos a equação para $\psi^{(+)}$ só:

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{(+)}}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\right]^2 + e\varphi + mc^2\right\}\psi^{(+)}$$

Logo usamos a identidade: $(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\tau})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\tau}) = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} + i\boldsymbol{\tau}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})$, para transformar aqui:

$$\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\right]\cdot\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\right] = \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\boldsymbol{\tau}\cdot\left(\nabla\times\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\times\nabla\right)$$

Finalmente, tendo em conta a identidade: $(\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}))\,\psi(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{H}\,\psi(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\times\nabla\,\psi(\boldsymbol{r})$, chegamos a:

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{(+)}}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi^{(+)} - \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\sigma}\psi^{(+)} + \left(e\varphi + mc^2\right)\psi^{(+)}$$

a equação proposta na base fenomenológica por Pauli* (1927), com operador de spin de electrão $\boldsymbol{\sigma} \equiv \boldsymbol{\tau}$ e o valor do seu momento magnético $e\hbar/2mc \equiv \mu_B \approx 9.27\cdot10^{-21}$ erg/Gs, o magnetão de Bohr. A possibilidade de *derivar* a existência de spin desde estrutura relativista geral e *calcular* o desdobramento de energia em campo magnético - a primeira correcção relativista a equação de Schroedinger, correspondente ao efeito de Zeeman - foi um grande exito da teoria de Dirac.

---

* É habitual escrever a equação de Pauli sem o termo constante de energia de repouso mc^2.

Para obter as correcções das ordens superiores, consideramos as seguintes iterações da Eq. (P2):

$$\psi^{(-)} = \frac{1}{2mc}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\psi^{(+)} - \frac{1}{2mc^2}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - e\varphi\right)\psi^{(-)} \approx$$

$$\approx \frac{1}{2mc}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\psi^{(+)} -$$

1ª iteração

2ª iteração

$$-\frac{1}{4m^2c^3}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - e\varphi\right)\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}\psi^{(+)} + \cdots.$$

Tomando conta de expressão: $-\nabla\varphi - c^{-1}\partial\boldsymbol{A}/\partial t = \boldsymbol{E}$, e introduzindo o spinor renormalizado $\Psi = (1 + p^2/8m^2c^2)\,\psi^{(+)}$ chegamos a:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[mc^2 + \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{\text{termo cinético}}\right]\Psi -$$

$$-\left[\underbrace{\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\sigma}}_{\text{termo de Zeeman}} + \underbrace{\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\left(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p}\right)\cdot\boldsymbol{\sigma}}_{\text{spin-órbita}}\right]\Psi +$$

$$+\left[e\varphi + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\left(\nabla^2 e\varphi\right)}_{\text{termo de Darwin}}\right]\Psi + \cdots.$$