

Equação de Schrödinger Relativística

Este texto é endereçado aos *estudantes relativísticos*, isto é, aqueles com alguma curiosidade em saber como a relatividade (restrita, nada de espaço curvo!) entra no contexto inicial da Mecânica Quântica. Não tem compromisso com o rigor, mas visa apenas dar uma ideia muito superficial e apontar alguns detalhes interessantes. Para uma leitura mais rigorosa, ver Leonard I. Schiff, Quantum Mechanics, Cap. 13.

1 Começando com Schrödinger

A tradicional equação de Schrödinger para uma partícula livre pode ser obtida da relação não relativística

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

fazendo-se as substituições formais

$$E \rightarrow i\hbar\partial_t \quad \text{e} \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar\nabla, \quad (1)$$

no que resulta em

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi.$$

Essa equação é nitidamente não invariante por transformação de Lorentz (ITL) uma vez que contém derivadas primeira no tempo e segunda no espaço.

Na esperança de conseguir uma equação ITL podemos começar exigindo que a Mecânica Quântica relativística para uma partícula livre forneça a relação

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

Procedemos fazendo as substituições (1) e ficamos com

$$-\hbar^2\partial_t^2\psi = -\hbar^2c^2\nabla^2\psi + m^2c^4\psi.$$

A função onda plana $\psi = e^{i(kx-\omega t)}$ é solução desde que

$$\hbar\omega = \pm(\hbar^2c^2k^2 + m^2c^4)^{1/2}.$$

O sinal negativo é desconsiderado neste momento (partícula livre deve ter energia positiva).

Podemos mostrar de forma análoga aquela feita em classe que há uma equação de continuidade:

$$\partial_t\rho = -\nabla \cdot \vec{j}, \quad (2)$$

onde

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

é a expressão da corrente, a mesma que no caso não relativístico, e

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2}(\psi^* \partial_t \psi - \psi \partial_t \psi^*)$$

que, embora recai na expressão não relativística $|\psi|^2$ sempre que $E \ll mc^2$, não é sempre positiva e assim não pode ser interpretada como uma probabilidade. Uma falha que exige reformulação!

Se insistirmos em resolver essa equação de Schrödinger para o potencial do hidrogênio, vamos obter uma solução que quando expandida em potências da constante de estrutura fina, $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$, resulta em

$$E \approx mc^2 - \alpha^2 \frac{mc^2}{2n^2} + \mathcal{O}(\alpha^4/n^4).$$

Os dois primeiros termos, que são a energia de repouso do elétron mais os níveis tipo Bohr, estão corretos. No entanto, os demais não concordam com experimentos. Outra falha!

2 Dirac em cena

Dirac segue um caminho diferente. Ele parte da forma tradicional da Eq. de Schrödinger

$$H\Psi = i\hbar\partial_t\Psi$$

e procura por um Hamiltoniano H que deixe essa equação ITL. Como já tem derivada primeira no tempo, H deve conter derivada primeira no espaço, ou seja, deve ser linear em $\vec{p} = -i\hbar\nabla$. Além disso, a equação deve conter o termo de energia de repouso mc^2 . Assim, ele propôs (lembre-se, $c\vec{p}$ tem unidade de energia)

$$H = \vec{\alpha} \cdot c\vec{p} + \beta mc^2,$$

com $\vec{\alpha}$ e β independentes de \vec{r} , \vec{p} ou t ; isso garante a linearidade da equação.

Usando as relações (1) temos

$$(i\hbar\vec{\alpha} \cdot \nabla + i\hbar\partial_t - \beta mc^2)\Psi = 0. \quad (3)$$

Essa é a famosa equação de Dirac. No transcorrer do formalismo vem que $\vec{\alpha}$ e β são matrizes 4×4 e Ψ matrizes 4×1 .

Novamente temos uma equação de continuidade (2), mas com

$$\vec{j} = c\Psi^\dagger \vec{\alpha} \Psi$$

e

$$\rho = \Psi^\dagger \Psi$$

que é sempre positiva e pode assim ser interpretada como uma densidade de probabilidade.

2.1 Potencial central

É o caso, por exemplo, do átomo de hidrogênio, com $V(r) = -e^2/r$:

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(r) .$$

Apesar do potencial ser central, diferentemente do caso não relativístico, agora não temos conservação do momento angular orbital \vec{L} :¹

$$i\hbar \frac{dL_z}{dt} = [L_z, H] = \dots = i\hbar c(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x) .$$

Mas, podemos mostrar que

$$i\hbar \frac{d\sigma_z}{dt} = [\sigma_z, H] = \dots = -2ic(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x) ,$$

onde $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli. Então, se somarmos L_z com $\hbar\sigma_z/2$ teremos um operador que comuta com H . Assim, o operador momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$$

comuta com H . O novo operador,

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma} ,$$

é denominado momento angular intrínseco do elétron, ou seu spin! Veja que ele apareceu naturalmente nesse formalismo do Dirac.

2.2 O hidrogênio

A solução para o caso do hidrogênio fornece

$$E_{n,J} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{n - J - \frac{1}{2} + \sqrt{(J + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}}\right)^2}} \approx mc^2 - \alpha^2 \frac{mc^2}{2n^2} - \alpha^4 \frac{mc^2}{2n^4} \left(\frac{n}{J + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) + \dots ,$$

onde J é o número quântico de momento angular total, resultado da soma do momento angular orbital l e o de spin $1/2$: $|l - 1/2| \leq J \leq l + 1/2$.

¹Para saber se um operador O é constante de movimento, ou equivalentemente, se o observável que ele representa é uma constante de movimento, usamos a relação: $i\hbar dO/dt = [O, H] + i\hbar \partial_t O$. Assim, ele será constante de movimento se não depender explicitamente do tempo e comutar com H .

O terceiro termo, agora correto, fornece as correções denominadas de estrutura fina e concorda muitíssimo bem com experimentos.

Como os níveis de energia dependem de J esperaríamos que os estados $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ fossem degenerados (notação nl_J). O acoplamento do átomo com as flutuações do campo eletromagnético removem essa degenerescência, havendo uma separação de 1,0578 GHz entre esses níveis; isso representa 1 parte em 100.00 das energias típicas do espectro de Bohr! Essa separação é denominada Lamb shift, descoberta em 1949 graças ao desenvolvimento na época de técnicas de microondas.