

L'equació de Dirac per a l'electró

Josep Planelles

August 25, 2007

1 Objectius

L'objectiu d'aquestes notes (que són la base del primer seminari que farem enguany) és complementar el tema 1 de les *Noves Notes de Química Quàntica*. Volem mostrar únicament:

- l'aparició d'una equació i, per tant d'una funció d'ona, vectorial,
- l'aparició natural de l'espín,
- l'aparició natural del terme d'interacció espín-orbital.

Deixem de banda molts aspectes interessants, així com renunciem a connectar aquesta equació amb el seu grup de simetria natural (grup de Lorentz) que fa que tot aparega de manera molt harmoniosa. Açò implica una major complexitat físico-matemàtica i, per tant, ultrapassa de molt els objectius del curs. Per a una major profundització recomanem la lectura de, per exemple, A.S. Davidov *Quantum Mechanics*, L.I. Schiff *Quantum Mechanics*, L. Landau i E. Lifshitz *Quantum Mechanics*, V. Heine *Group Theory in Quantum Mechanics*, etc.

2 L'equació de Dirac

Volem trobar una equació en la forma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}}_D \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

és a dir, amb una derivada primera respecte del temps, tenint de guia que una partícula que es mou lliure en un medi homogeni dóna compliment a $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$. Aquesta equació la podem reescriure en a forma:

$$(E/c)^2 - (p^2 + m^2 c^2) = 0 \quad (2)$$

Anomenem $A^2 = (p^2 + m^2 c^2)$ i provem d'escriure $(E/c)^2 - A^2 = (E/c + A)(E/c - A)$, de manera que

$$(E/c)^2 - A^2 = (E/c + A)(E/c - A) = 0 \rightarrow \boxed{E/c - A = 0} \quad (3)$$

Què és A ? Com $p^2 = \sum_{\mu=x,y,z} p_\mu^2$, provem d'escriure

$$A = \sum_{\mu=x,y,z} \gamma_\mu p_\mu + \beta mc \quad (4)$$

on γ_μ i β són magnituds desconegudes que determinarem de la identitat $A^2 = (p^2 + m^2 c^2)$:

$$A^2 \equiv \sum_{\mu} p_\mu^2 + m^2 c^2 = \sum_{\mu,\nu} \gamma_\mu \gamma_\nu p_\mu p_\nu + \beta^2 m^2 c^2 + \sum_{\mu} \gamma_\mu \beta m c p_\mu + \sum_{\mu} \beta \gamma_\mu m c p_\mu \quad (5)$$

Per a que la anterior igualtat, Eq. 5, siga possible caldria que:

$$\begin{aligned} \gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu &= 0 \\ \gamma_\mu \beta + \beta \gamma_\mu &= 0 \\ \gamma_\mu^2 &= \beta^2 = 1 \end{aligned} \quad (6)$$

És clar que si els objectes γ_μ , β es comporten com indica el conjunt d'equacions (6) no poden ser simples números. Podríem representar-los per matrius. Com el seu quadrat ha de ser la unitat cal que els seus valors propis siguin ± 1 . Triem arbitràriament la matriu β diagonal i ordenem els seus autovalors:

$$\beta = \left(\begin{array}{ccccc|ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \end{array} \right) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Considerem ara l'equació matricial $\gamma_\mu \beta + \beta \gamma_\mu = 0$, és a dir $(\gamma_\mu)_{jl}(\beta_j + \beta_l) = 0$, amb β_j, β_l elements diagonals de β . Tenim que:

- Si $\beta_j = \beta_l$, aleshores, $(\gamma_\mu)_{jl} = 0$
- Si $\beta_j \neq \beta_l$, aleshores, $(\gamma_\mu)_{jl} \neq 0$

Aleshores cal que $\gamma_\mu = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \gamma_{\mu 1} \\ \gamma_{\mu 2} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$, i com $\gamma_\mu^2 = \mathbf{1}$, cal que les matrius $\gamma_{\mu 1}$ i $\gamma_{\mu 2}$ presenten idèntiques dimensions.

En dos dimensions (la mínima dimensió possible), les tres matrius de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

donen compliment a les condicions (6). Deixem com exercici comprovar que:

$$\begin{aligned} \sigma_j^2 &= \mathbf{1} \\ \sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j &= 2\delta_{jk} \mathbf{1} \\ \sigma_j \sigma_k &= -\sigma_k \sigma_j = i\sigma_l \quad (\text{ordre cíclic : } x, y, z). \end{aligned} \quad (9)$$

Podríem doncs assignar $\gamma_x = \sigma_x$, $\gamma_y = \sigma_y$ i $\beta = \sigma_z$. Faltaria trobar una quarta matriu γ_z . Com les matrius 2x2 tenen quatre elements, resulta que γ_z seria necessàriament combinació lineal d'aquestes tres component de $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ més la matriu unitat 2x2. En altres paraules, no és possible trobar una quarta matriu 2x2 linealment independent que anticommute amb σ_x , σ_y , i σ_z . Aleshores, puja de dimensió i definim les matrius:

$$\begin{aligned} \beta &= \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{2x2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1}_{2x2} \end{pmatrix}, \\ \gamma_\mu &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_\mu \\ \sigma_\mu & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (\mu = x, y, z) \end{aligned} \quad (10)$$

Hom pot comprovar que aquestes quatre matrius donen compliment a les condicions (6) i veurem al llarg de les següents seccions que amb elles podem construir l'equació quàntica per a partícules amb espín 1/2. Hi ha altres matrius de major rang que també donen compliment a les condicions (6) i que corresponen a partícules amb espín major que 1/2. Aquest tòpic ultrapassa el marc i abast de les presents notes i no l'adrecarem.

Tornem, doncs, sobre l'equació (3) i substituïm A pel seu valor, d'acord amb les equacions (4), (10a) i (10b),

$$E/c - \sum_{\mu=x,y,z} \gamma_\mu p_\mu - \beta mc = 0 \quad (11)$$

Aquesta equació juntament amb l'equació de l'ona plana (per a cadascuna de les components, atès que ara l'equació és vectorial), ens servirà de guia per trobar l'equació de Dirac:

$$\left(i\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{\mu=x,y,z} \gamma_\mu i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \beta mc \right) \begin{pmatrix} e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \end{pmatrix} = (E/c - \sum_{\mu=x,y,z} \gamma_\mu p_\mu - \beta mc) \begin{pmatrix} e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \\ e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} \end{pmatrix} = 0. \quad (12)$$

La comparació de (12) i (1) ens permet escriure l'Hamiltonià de Dirac:

$$\hat{\mathcal{H}}_D = - \sum_{\mu=x,y,z} c \gamma_\mu i \hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \beta m c^2 \equiv c \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2, \quad (13)$$

$$\text{on } \boldsymbol{\gamma} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \text{ i } \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

De seguida observem que l'operador moment angular no commuta amb $\hat{\mathcal{H}}_D$. Ho comprovem en el cas de la component $\hat{L}_x$ (de manera anàloga hom pot comprovar les altres components del moment angular). De la definició de moment angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$, tenim que $\hat{L}_x = y p_z - z p_y$. Calculem doncs $[\hat{L}_x, \hat{\mathcal{H}}_D]$:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{\mathcal{H}}_D - \hat{\mathcal{H}}_D \hat{L}_x &= \hat{L}_x (c \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) - (c \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) \hat{L}_x \\ &= c (\boldsymbol{\gamma} \cdot (y p_z - z p_y) \mathbf{p} - \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} (y p_z - z p_y)) \\ &= c \left[\begin{pmatrix} \gamma_x & \gamma_y & \gamma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (y p_z - z p_y) p_x \\ (y p_z - z p_y) p_y \\ (y p_z - z p_y) p_z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \gamma_x & \gamma_y & \gamma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x (y p_z - z p_y) \\ p_y (y p_z - z p_y) \\ p_z (y p_z - z p_y) \end{pmatrix} \right] \\ &= i \hbar c \left[\begin{pmatrix} \gamma_x & \gamma_y & \gamma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ p_z \\ -p_y \end{pmatrix} \right] \\ &= i \hbar c (\gamma_y p_z - \gamma_z p_y). \end{aligned} \quad (14)$$

Definim ara l'operador,

$$\boldsymbol{\sigma}' = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} \quad (15)$$

on $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Aquest operador tampoc commuta amb $\hat{\mathcal{H}}_D$. Ho comprovem en la component σ'_x (de manera anàloga hom pot comprovar les altres components):

$$\begin{aligned} \sigma'_x \hat{\mathcal{H}}_D - \hat{\mathcal{H}}_D \sigma'_x &= c \sigma'_x (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) - c (\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) \sigma'_x \\ &= c [(\sigma'_x \boldsymbol{\gamma} - \boldsymbol{\gamma} \sigma'_x) \cdot \mathbf{p} + m c^2 (\sigma'_x \beta - \beta \sigma'_x)] \\ &= c \left[\begin{pmatrix} \sigma_x & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_x \end{pmatrix} \right] \cdot \mathbf{p} \\ &= c \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_x \sigma_i - \sigma_i \sigma_x \\ \sigma_x \sigma_i - \sigma_i \sigma_x & \mathbf{0} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{p} \end{aligned} \quad (16)$$

Recordem que $\sigma_i \sigma_j = i \sigma_k$ (ordre x y z cíclic). Aleshores podem escriure que:

$$\begin{aligned} \sigma'_x \hat{\mathcal{H}}_D - \hat{\mathcal{H}}_D \sigma'_x &= c \begin{pmatrix} 0 & 2i\gamma_z & -2i\gamma_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \\ &= 2i c (\gamma_z p_y - \gamma_y p_z). \end{aligned} \quad (17)$$

Des de les equacions (14) i (17), que reescrivim:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{\mathcal{H}}_D - \hat{\mathcal{H}}_D \hat{L}_x &= i \hbar c (\gamma_y p_z - \gamma_z p_y) \\ \sigma'_x \hat{\mathcal{H}}_D - \hat{\mathcal{H}}_D \sigma'_x &= 2i c (\gamma_z p_y - \gamma_y p_z), \end{aligned}$$

descobrim que la magnitud

$$\hat{J}_x = \hat{L}_x + \frac{\hbar}{2}\sigma'_x \quad (18)$$

si que commuta amb $\hat{\mathcal{H}}_D$ i és, per tant, una constant de moviment. En altres paraules, el moment angular $\hat{\mathbf{L}}$ no és una constant de moviment. Tampoc ho és la magnitud $\frac{\hbar}{2}\sigma'_x$ ni per tant $\frac{\hbar}{2}\sigma_x$ que simbolitzem $\hat{S}_x$ i anomenem moment angular d'espín (en concret hem definit la component x , les altres components es defineixen anàlogament) i que té característiques de moment angular, encara que no te anàleg clàssic. La constant de moviment és el moment angular total $\hat{\mathbf{J}}$.

3 L'electró en un camp central

L'objectiu d'aquesta secció és mostrar l'aparició natural del terme d'interacció espín-orbital en el tractament de Dirac. Amb aquesta finalitat considerem l'Hamiltonià en presència d'un potencial central $V(\mathbf{r}) = 1/r$ i calculem els estats estacionaris d'aquest problema (és a dir ressolem la seua equació d'autovalors). L'Hamiltonià de Dirac és ara,

$$\hat{\mathcal{H}}_D = c\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}). \quad (19)$$

i la seua equació vectorial d'autovalors, $\hat{\mathcal{H}}_D\Psi = E\Psi$, on,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

A la vista de l'equació (13), on les matrius 4x4 les expressem com matrius 2x2 amb elements que a la vegada són matrius 2x2, és convenient utilitzar una notació més compacta i escriure

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (21)$$

on Ψ_1, Ψ_2 són vectors amb dos components.

Amb aquesta notació compacta, l'equació de valors propis, la reescrivim com

$$\hat{\mathcal{H}}_D\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[c \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{p} + \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} mc^2 + V(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Efectuant les operacions i anomenant $E' = E - mc^2$ obtenim dues equacions acoblades:

$$(E' - V)\Psi_1 - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\Psi_2 = 0 \quad (23)$$

$$(E' - V + 2mc^2)\Psi_2 - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\Psi_1 = 0 \quad (24)$$

Des de (24) podem escriure que $\Psi_2 = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{E' - V + 2mc^2}\Psi_1$, resultat que, portat a (23), dóna lloc a:

$$E'\Psi_1 = \left[\frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left(1 + \frac{E' - V}{2mc^2} \right)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right] \Psi_1 \quad (25)$$

En el límit no relativista (la velocitat v dels electrons al voltant dels nuclis és molt més petita que la velocitat de la llum, $v \ll c$) podem utilitzar l'aproximació $(1+x)^{-1} \approx 1-x$, on $x = \frac{E'-V}{2mc^2} \ll 1$, i convertir l'equació (25) en:

$$E'\Psi_1 = \left[\frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right] \Psi_1 \quad (26)$$

Recordem ara que $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ i que $V = 1/r$, de manera que queda:

$$E'\Psi_1 = \left[\frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - \frac{i\hbar}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + V \right] \Psi_1 \quad (27)$$

Tot seguit particularitzem la identitat $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \wedge \mathbf{B})$ (que demostrem en l'exercici adjunt) als casos inclosos en l'equació (26),

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = p^2 \quad (28)$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = (\nabla V \cdot \mathbf{p}) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \wedge \mathbf{p}). \quad (29)$$

Problema: Demostreu que $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \wedge \mathbf{B})$ tenint en compte les propietats equació (9) de les matrius de Pauli.

Solució:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \sum_j \sigma_j A_j \sum_k \sigma_k B_k \quad (30)$$

$$= \sum_{jk} \sigma_j \sigma_k A_j B_k$$

$$= \sum_j \sigma_j^2 A_j B_j + \sum_{j \neq k} \sigma_j \sigma_k A_j B_k$$

$$= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \sum_{j > k} \sigma_j \sigma_k A_j B_k + \sum_{j < k} \sigma_j \sigma_k A_j B_k$$

$$= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i \sum_{j < k} \sigma_l (A_j B_k - A_k B_j)$$

$$= \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \wedge \mathbf{B})$$

(31)

Amb les equacions (28) i (29), l'equació (27) queda:

$$E' \Psi_1 = \left[\left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - \frac{i\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla V \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \wedge \mathbf{p})) + V \right] \Psi_1 \quad (32)$$

Com $V = 1/r$, aleshores $\nabla V = \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{u}_r$ i $\nabla V \cdot \mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}$.

Escrivim $\nabla V = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} r \mathbf{u}_r = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{r}$. A partir d'aquesta identitat podem escriure que $\nabla V \wedge \mathbf{p} = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{L}$.

Si a més a més recordem que $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$, tenim que $\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \wedge \mathbf{p}) = \frac{2}{\hbar} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$.

Finalment, en el límit no relativista tenim que $E' - V \approx \frac{p^2}{2m}$. Amb tot açò concloem que:

$$E' \Psi_1 = \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + V - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \right] \Psi_1 \quad (33)$$

El primer i tercer termes es corresponen amb l'equació no relativista de Schrödinger, el segon terme té la forma clàssica de correcció relativista de l'energia cinètica, el darrer terme és l'energia d'interacció espín-orbital que no té correspondència clàssica. El quart terme és una correcció relativista a l'energia potencial que tampoc té analogia clàssica. Tots els termes correctius són de l'ordre de v^2/c^2 respecte del terme $\frac{p^2}{2m} + V$ de Schrödinger. El terme espín-orbital és especialment rellevant perquè es correspon amb el desdoblament de termes que serien degenerats si tots dos, $\mathbf{S}$ i $\mathbf{L}$ fossin constants de moviment en lloc de ser-ho únicament $\mathbf{J}$.