

Capítulo 7

Varias partículas

7.1. El momento angular en sistemas de varias partículas

Considere un sistema de n partículas descritas cuanticamente por el espacio de Hilbert $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times \dots \times \mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^{3n})$. A cada partícula j le corresponde su par $(\hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\mathbf{p}}_j)$ de operadores de posición y momento y su operador momento angular $\hat{\mathbf{L}}^{(j)} = \hat{\mathbf{r}}_j \times \hat{\mathbf{p}}_j$. Notese que cualquier componente de cualquiera de los tres operadores posición, momento y momento angular de la partícula j conmuta con cualquier componente de cualquiera de los mismos tres operadores asociados a la partícula k cuando $j \neq k$. Los operadores (i.e., (5.11))

$$U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)} = \exp(-i\hbar^{-1}\phi \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{L}}^{(j)}) ,$$

son unitarios y satisfacen (5.12) y (5.13)

$$(U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)})^* \hat{\mathbf{r}}_k U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)} = \begin{cases} \hat{\mathbf{r}}_k & , \text{ para } j \neq k \\ D(\mathbf{e}, \phi) \hat{\mathbf{r}}_j & , \text{ para } j = k \end{cases} ;$$

$$(U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)})^* \hat{\mathbf{p}}_k U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)} = \begin{cases} \hat{\mathbf{p}}_k & , \text{ para } j \neq k \\ D(\mathbf{e}, \phi) \hat{\mathbf{p}}_j & , \text{ para } j = k \end{cases} ; \text{ etc.}$$

También $U_{\mathbf{e},\phi}^{(j)}$ conmuta con $U_{\mathbf{e},\phi}^{(k)}$ para j distinto de k . Luego –y no importa en que orden se escriba esto–

$$U_{\mathbf{e},\phi} = U_{\mathbf{e},\phi}^{(1)} U_{\mathbf{e},\phi}^{(2)} \dots U_{\mathbf{e},\phi}^{(n)}$$

es un operador unitario, su acción es (con (5.8))

$$(U_{\mathbf{e},\phi} \Psi)(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi(D(\mathbf{e}, -\phi)\mathbf{r}_1, D(\mathbf{e}, -\phi)\mathbf{r}_2, \dots, D(\mathbf{e}, -\phi)\mathbf{r}_n) ,$$

y

$$U_{\mathbf{e},\phi_1} U_{\mathbf{e},\phi_2} = U_{\mathbf{e},\phi_1+\phi_2} .$$

Aplicando la regla de la cadena para calcular la derivada en $\phi = 0$, o bien simplemente usando la definición de $U_{\mathbf{e},\phi}$ (no hay cuidado pues los $\hat{\mathbf{L}}^{(j)}$ distintos conmutan)

$$U_{\mathbf{e},\phi} = \exp \left\{ i\phi \hbar^{-1} \mathbf{e} \cdot \left(\hat{\mathbf{L}}^{(1)} + \hat{\mathbf{L}}^{(2)} + \dots + \hat{\mathbf{L}}^{(n)} \right) \right\}$$

o sea que el generador de las rotaciones simultaneas de las n partículas es el operador de momento angular total

$$\widehat{\mathbf{L}} = \sum_{j=1}^n \widehat{\mathbf{L}}^{(j)} .$$

Sus componentes satisfacen las ya hartantes relaciones de conmutación de siempre: $[\widehat{L}_1, \widehat{L}_2] = i\hbar\widehat{L}_3$, etc., y se tiene

$$(U_{\mathbf{e},\phi})^* \widehat{\mathbf{r}}_j U_{\mathbf{e},\phi} = D(\mathbf{e}, \phi) \widehat{\mathbf{r}}_j , \quad (U_{\mathbf{e},\phi})^* \widehat{\mathbf{p}}_j U_{\mathbf{e},\phi} = D(\mathbf{e}, \phi) \widehat{\mathbf{p}}_j ; \quad \text{etc.}$$

Suponga entonces que nuestro sistema de n partículas está dinamicamente especificado por el siguiente Hamiltoniano

$$H = \sum_{j=1}^3 (2m_j)^{-1} \widehat{\mathbf{p}}_j^2 + \sum_{j < k=1}^N V_{j,k} (|\widehat{\mathbf{r}}_j - \widehat{\mathbf{r}}_k|) ,$$

donde las $\binom{n}{2}$ funciones $V_{j,k}$ describen la energía de interacción para el par (j, k) (aquí, naturalmente, supuesta simétrica) y son funciones a valores reales sobre $[0, \infty)$. El potencial de cada par depende solamente de la distancia entre las partículas del par. En este caso –tan relevante– se tiene con las fórmulas de transformación recién explicitadas,

$$(U_{\mathbf{e},\phi})^* H U_{\mathbf{e},\phi} = \sum_{j=1}^n (2m_j)^{-1} (D(\mathbf{e}, \phi) \widehat{\mathbf{p}}_j)^2 + \sum_{j < k=1}^N V_{j,k} (|D(\mathbf{e}, \phi) \widehat{\mathbf{r}}_j - D(\mathbf{e}, \phi) \widehat{\mathbf{r}}_k|) \stackrel{!}{=} H .$$

Este Hamiltoniano es entonces invariante ante rotación simultanea y conmuta con cada componente de $\widehat{\mathbf{L}}$. Esto nos permitirá entonces aplicar toda la teoría espectral de \mathbf{L} para simplificar enormemente (y organizar) el problema de encontrar el espectro de estos Hamiltonianos.

7.2. Dos cuerpos

Considere dos cuerpos de masas m_1 y m_2 cuya interacción está descrita por un potencial que depende solamente de la distancia entre ellos; el Hamiltoniano es entonces

$$H = \frac{1}{2m_1} \widehat{\mathbf{p}}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \widehat{\mathbf{p}}_2^2 + V(|\widehat{\mathbf{r}}_1 - \widehat{\mathbf{r}}_2|) .$$

Por lo visto, H conmuta con cada componente del momento angular total $\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{L}}_1 + \widehat{\mathbf{L}}_2$. Podemos separar el movimiento translacional del centro de masa introduciendo la posición del centro de masa

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M} , \quad M = m_1 + m_2 ,$$

y la posición relativa

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 ,$$

y los momentos conjugados correspondientes

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{m_2 \mathbf{p}_1 - m_1 \mathbf{p}_2}{M},$$

y los operadores asociados. Entonces,

$$H = \frac{1}{2M} \widehat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2\mu} \widehat{\mathbf{p}}^2 + V(|\widehat{\mathbf{r}}|),$$

siendo $\mu = m_1 m_2 / M$ la masa reducida. El movimiento libre del centro de masa no merece más comentario. El Hamiltoniano relativo

$$H_{rel} = \frac{1}{2\mu} \widehat{\mathbf{p}}^2 + V(|\widehat{\mathbf{r}}|)$$

es un problema para un cuerpo en un potencial central (pues depende solamente de la distancia al origen. Para el momento angular total $\widehat{\mathbf{L}}$ tenemos

$$\widehat{\mathbf{L}} = \widehat{\mathbf{L}}_{cm} + \widehat{\mathbf{L}}_{rel}$$

y H_{rel} conmuta con el momento angular relativo $\widehat{\mathbf{L}}_{rel} = \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}}$.

7.3. El átomo hidrogenoide

Consideramos el problema de Coulomb para dos cargas. Escribimos e_o para la carga elemental. Específicamente, considere un átomo o ion de carga nuclear Ze_o y masa M con un solo electrón de carga $-e_o$ y masa m . El potencial de Coulomb para este sistema es

$$V_C(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e) = -\frac{Ze_o^2}{\eta} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}$$

donde \mathbf{r}_n y \mathbf{r}_e son la posición del núcleo y del electrón respectivamente, y η es una constante positiva que depende del sistema de unidades electroestáticas elegido¹. La separación del centro de masa (§7.2) conduce al Hamiltoniano relativo

$$H_{rel} = \frac{1}{2\mu} \widehat{\mathbf{p}}^2 + V(|\widehat{\mathbf{r}}|)$$

con

$$V(r) = -\frac{Ze_o^2}{\eta r},$$

y la masa reducida $\mu = mM/(m + M)$.

Ya que el potencial es homogéneo de grado -1 , el teorema virial para estados ligados normalizados ψ conduce a $\langle \psi, (2m)^{-1} \widehat{\mathbf{p}}^2 \psi \rangle = (-1/2) \langle \psi, V \psi \rangle$; luego $\langle \psi, H_{rel} \psi \rangle = -(2m)^{-1} \langle \psi, \widehat{\mathbf{p}}^2 \psi \rangle < 0$; i.e., las autoenergías son negativas ($\epsilon < 0$). La ecuación radial reducida es

$$(7.1) \quad u''(r) = \left(\frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} - \frac{2\mu Ze_o^2}{\eta \hbar^2 r} - \epsilon \right) u(r), \quad u(0) = 0.$$

¹En el sistema SI, $\eta = 4\pi\epsilon_o$ donde ϵ_o es la constante de permitividad (o dieléctrica) del vacío.

Es conveniente adimensionalizar esta ecuación diferencial con la nueva variable $\rho = 2\sqrt{|\epsilon|}r$ y $v(\rho) = u(\rho/(2\sqrt{|\epsilon|}))$, lo que -con $\epsilon = -|\epsilon|$ - conduce a

$$v'' = \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{1}{4} \right) v, \quad v(0) = 0,$$

donde

$$\lambda = \frac{\mu Z e_o^2}{\hbar^2 \eta \sqrt{|\epsilon|}}.$$

Para incorporar los comportamientos asintóticos $u(r) \propto r^{\ell+1}$, para $r \rightarrow 0$, y $u(r) \propto e^{-\sqrt{|\epsilon|}r}$, para $r \rightarrow \infty$, hacemos el “Ansatz” $v(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho/2} F(\rho)$ con lo cual se obtiene la ecuación diferencial para F

$$\rho F''(\rho) + (2\ell + 2 - \rho) F'(\rho) + (\lambda - \ell - 1) F(\rho) = 0.$$

Esta es la ecuación diferencial de Kummer (3.22) hallada en la discusión del oscilador armónico. De la discusión realizada allí,

$$F(\rho) = AM(-(\lambda - \ell - 1), 2(\ell + 1); \rho) + B\rho^{-2\ell-1} M(-(\lambda + \ell), -2\ell; \rho)$$

es la solución general con constantes arbitrarias A y B y las funciones de Kummer M . Ahora, la condición $v(0) = 0$ impone que $B = 0$ pues $M(a, b; 0) = 1$ con lo cual

$$v(\rho) \asymp A\rho^{\ell+1} + B\rho^{-\ell}, \quad \rho \rightarrow 0.$$

Si

$$\lambda - \ell - 1 = k, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

entonces $F(\rho) = M(-k, 2(\ell + 1); \rho)$ es un polinomio de grado k . En caso contrario, el comportamiento asintótico dominante de F será $F(\rho) \asymp e^\rho$ en cuyo caso v y u no son polinomialmente acotadas. La condición $\lambda = k + \ell + 1$ indica que las autoenergías del Hamiltoniano radial H_ℓ son

$$E_{\ell,k} = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Z e_o^2}{\eta \hbar (k + \ell + 1)} \right)^2, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Tenemos un caso explícito en el cual distintos valores de ℓ conducen al mismo autovalor del Hamiltoniano H . Introduciendo el número cuántico principal

$$n = k + \ell + 1, \quad k, \ell \in \{0, 1, 2, \dots\},$$

que toma valores naturales mayores o iguales a 1, las autoenergías del Hamiltoniano relativo son

$$E_n = -\frac{\mu e_o^4}{\eta^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Reescribiendo la ecuación diferencial para F en el caso $\lambda = k + \ell + 1 = n$,

$$\rho F'' + (2(\ell + 1) - \rho) F' + k F$$

que se reconoce como la ecuación diferencial de los polinomios de Laguerre generalizados², i.e.,

$$F(\rho) = M(-k, 2\ell + 2; \rho) = L_k^{(2\ell+1)}(\rho) .$$

Para calcular la degeneración de la n -ésima autoenergía, vemos que ℓ puede tomar los valores $0, 1, \dots, n-1$ y teniendo en cuenta que para ℓ fijo hay $2\ell + 1$ posibles valores del número cuántico m asociado a la tercera componente del momento angular total, obtenemos

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

para la multiplicidad de E_n . Los correspondientes n^2 autoestados normalizados –elegidos reales y en tal caso únivocos salvo por el signo– son:

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) , \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 , \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell ,$$

con las funciones radiales

$$R_{n,\ell}(r) = C_{n,\ell} (Zr/a)^{\ell} \exp\left(-\frac{Zr}{na}\right) L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}\left(\frac{2Zr}{na}\right) ,$$

donde

$$a = \frac{\eta \hbar^2}{\mu e_o^2}$$

es el radio de Bohr (ya se verá porque) y las constantes de normalización son

$$C_{n,\ell} = \frac{2^{\ell+1}}{n^{2+\ell}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} .$$

En términos del radio de Bohr, se tiene

$$E_n = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu a^2 n^2} .$$

El polinomio generalizado $L_k^{(\alpha)}$, de orden k , tiene k ceros positivos. Luego, la función radial $R_{n,\ell}$ tiene $n-1$ ceros para $\ell = 0$ y sino $n-\ell$ ceros. La función radial $R_{1,0} = C_{0,0} e^{-Zr/a}$ asociada al estado fundamental es positiva. La densidad de probabilidad para el estado ligado $\psi_{n,\ell,m}$ es entonces independiente del ángulo azimutal ϕ y está dada por

$$r^2 \sin(\theta) (R_{n,\ell}(r))^2 |Y_{\ell}^m(\theta, \phi)|^2 = r^2 \sin(\theta) (R_{n,\ell}(r))^2 (P_{\ell,|m|}(\cos(\theta)))^2 \frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!} .$$

Si integramos sobre las variables angulares obtenemos la densidad de probabilidad radial

$$P_{n,\ell}(r) = r^2 (R_{n,\ell}(r))^2 .$$

²Consulte A&S, §22.

$P_{n,\ell}$ tiene n ceros cuando $\ell = 0$ y sino $n - \ell$ ceros. La discusión detallada indica que $P_{n,\ell}$ tiene $n - \ell$ máximos cuya altura crece de izquierda a derecha. Para calcular los valores esperados de potencias de r en el estado $\psi_{n,\ell,m}$ es útil introducir las integrales

$$I_{n,\ell}^{(p)} = \frac{n^{p-1}(n-\ell-1)!}{2^{p+1}(n+\ell)!} \int_0^\infty dx x^{2(\ell+1)+p} e^{-x} \left(L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x) \right)^2, \quad p \in \mathbb{R},$$

que satisfacen la relación de recurrencia de Kramers para $p > -2\ell - 1$

$$\frac{p+1}{n^2} I_{n,\ell}^{(p)} - (2p+1) I_{n,\ell}^{(p-1)} + \frac{p}{4} ((2\ell+1)^2 - p^2) I_{n,\ell}^{(p-2)} = 0.$$

Entonces,

$$\langle \psi_{n,\ell,m}, |\hat{\mathbf{r}}|^p \psi_{n,\ell,m} \rangle = (a/Z)^p I_{n,\ell}^{(p)}.$$

Con el teorema virial se tiene $E_n = (-1/2) \langle \psi_{n,\ell,m}, V \psi_{n,\ell,m} \rangle$ de donde

$$\langle \psi_{n,\ell,m}, |\hat{\mathbf{r}}|^{-1} \psi_{n,\ell,m} \rangle = \frac{-2\eta E_n}{Z e_0^2} = \frac{Z}{an^2},$$

y por lo tanto

$$I_{n,\ell}^{(-1)} = \frac{1}{n^2}.$$

Ya que $I_{n,\ell}^{(0)} = 1$, se obtienen con la relación de Kramers

$$I_{n,\ell}^{(1)} = \frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2}, \quad I_{n,\ell}^{(2)} = \frac{n^2(5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1))}{2}, \quad I_{n,\ell}^{(-2)} = \frac{2}{(2\ell+1)n^3}.$$

Luego,

$$\langle \psi_{n,\ell,m}, |\hat{\mathbf{r}}| \psi_{n,\ell,m} \rangle = \frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2} (a/Z),$$

y

$$\langle \psi_{n,\ell,m}, |\hat{\mathbf{r}}|^2 \psi_{n,\ell,m} \rangle - (\langle \psi_{n,\ell,m}, |\hat{\mathbf{r}}| \psi_{n,\ell,m} \rangle)^2 = \frac{n^4 + 2n^2 - \ell^2(\ell+1)^2}{4} (a/Z)^2,$$

de donde se ve que a n fijo el menor valor esperado de la distancia se obtiene para $\ell = n - 1$, el máximo valor posible del número cuántico del momento angular, y que en este caso también se obtiene la menor dispersión (recuerde que en este caso $P_{n,\ell}$ tiene un solo máximo).

Hemos encontrado el espectro puntual de H_{rel} . ¿Y el resto del espectro? La discusión anterior junto al comportamiento asintótico de la función de Kummer observado en nuestra discusión del oscilador armónico, muestran que no hay otros valores espectrales negativos fuera de los autovalores. Si usamos, para $\epsilon > 0$, la variable adimensional $z = 2i\sqrt{\epsilon}r$; ponemos $w(z) = u(z/(2i\sqrt{\epsilon}))$, y hacemos ahora el “Ansatz”, $w(z) = z^{\ell+1} e^{-z/2} G(z)$ entonces la ecuación radial reducida (7.1) conduce a la ecuación diferencial

$$zG''(z) + (2(\ell+1) - z)G'(z) - (\ell+1 - i\lambda)G(z) = 0,$$

nuevamente la ecuación de Kummer para G , cuya solución general es en este caso

$$AM(\ell + 1 - i\lambda, 2(\ell + 1); z) + Bz^{-2\ell-1}M(-(i\lambda + \ell), -2\ell; z).$$

La condición de borde $u(0) = 0$ impone $B = 0$, con lo cual hay una sola solución polinomialmente acotada de (7.1) para todo $\epsilon > 0$. Ya que el espectro es un subconjunto cerrado, también 0 está en el espectro continuo de H_ℓ que es simple e igual a $[0, \infty)$. Entonces, el espectro continuo de H_{rel} es $[0, \infty)$ y no es simple.

7.3.1. Tratamiento algebraico (W. Pauli)

La alta degeneración n^2 de los autovalores E_n es indicativa que el grupo de simetrías de H_{rel} no es el grupo de rotaciones sino un grupo mayor. Esto se pone de manifiesto en el tratamiento algebraico, debido a Wolfgang Pauli, que utiliza la simetría del problema de Kepler clásico dada por el vector de Runge-Lenz

$$\mathbf{R} = \mu^{-1}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) - \frac{Ze_o^2}{\eta r} \mathbf{r}.$$

Este vector fija el eje mayor de la órbita elíptica cuyo plano está fijado por \mathbf{L} .

Ya que $\hat{\mathbf{p}}$ no conmuta con $\hat{\mathbf{L}}$ proponemos

$$\hat{\mathbf{R}} = (2\mu)^{-1}(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) - \frac{Ze_o^2}{\eta r} \hat{\mathbf{r}}.$$

En componentes,

$$\hat{R}_\ell = (2\mu)^{-1} \sum_{k,j=1}^3 \epsilon_{j,k,\ell} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k) - \gamma r^{-1} r_\ell, \quad \gamma = \frac{Ze_o^2}{\eta}.$$

Tenemos $\epsilon_{j,k,\ell} (\hat{p}_j \hat{L}_k - \hat{L}_j \hat{p}_k)^* = \epsilon_{j,k,\ell} (\hat{L}_k \hat{p}_j - \hat{p}_k \hat{L}_j) = -\epsilon_{j,k,\ell} (\hat{p}_k \hat{L}_j - \hat{L}_k \hat{p}_j) = \epsilon_{k,j,\ell} (\hat{p}_k \hat{L}_j - \hat{L}_k \hat{p}_j)$; con lo cual las tres componentes del operador $\hat{\mathbf{R}}$ son formalmente simétricas y se puede ver que son autoadjuntas en un dominio común. Dejando de lado las cuestiones de dominios de definición, se pueden calcular formalmente las siguientes relaciones (usando las relaciones de conmutación para los operadores $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{L}}$):

$$[H_{rel}, \hat{\mathbf{R}}] = \hat{\mathbf{0}}, \quad \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{0}}, \quad [\hat{L}_j, \hat{R}_k] = i\hbar \sum_{\ell=1}^3 \epsilon_{j,k,\ell} \hat{R}_\ell,$$

$$[\hat{R}_j, \hat{R}_k] = \frac{-2i\hbar}{\mu} H \sum_{\ell=1}^3 \epsilon_{j,k,\ell} \hat{L}_\ell, \quad \hat{\mathbf{R}}^2 = \frac{2}{\mu} H (\hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2) + \frac{Z^2 e_o^4}{\eta^2}.$$

Es notable que ya que $\hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2$ tiene un espectro puramente discreto que no incluye a 0, el operador $\hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2$ es invertible y entonces

$$H = \frac{\mu \hat{\mathbf{R}}^2 - \gamma^2}{2 \hat{\mathbf{L}}^2 + \hbar^2}.$$

Si E es autovalor de H , entonces por el argumento del teorema virial garantiza $E < 0$; además el autoespacio \mathcal{E}_E asociado al autovalor es invariante ante $\widehat{\mathbf{L}}$ y $\widehat{\mathbf{R}}$. Si \mathcal{H}_b el subespacio de $L^2(\mathbb{R}^3)$ generado por todos los autoespacios de H_{rel} entonces \mathcal{H}_b es invariante ante $\widehat{\mathbf{L}}$ y $\widehat{\mathbf{R}}$. Si \widetilde{H} denota la restricción del Hamiltoniano H_{rel} al subespacio \mathcal{H}_b , entonces \widetilde{H} tiene espectro puramente discreto que no incluye a 0 y es invertible. Los dos siguientes operadores están bien definidos sobre \mathcal{H}_b :

$$\widehat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2} \left(\widehat{\mathbf{L}} + \sqrt{-\mu\widetilde{H}^{-1}/2} \widehat{\mathbf{R}} \right), \quad \widehat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} \left(\widehat{\mathbf{L}} - \sqrt{-\mu\widetilde{H}^{-1}/2} \widehat{\mathbf{R}} \right).$$

Se tiene entonces para estos dos operadores vectores en \mathcal{H}_b :

$$[\widehat{J}_j, \widehat{J}_k] = i\hbar \sum_{\ell=1}^3 \epsilon_{j,k,\ell} \widehat{J}_\ell, \quad [\widehat{K}_j, \widehat{K}_k] = i\hbar \sum_{\ell=1}^3 \epsilon_{j,k,\ell} \widehat{K}_\ell, \quad [\widehat{J}_j, \widehat{K}_k] = 0,$$

$$\widehat{\mathbf{J}}^2 = \widehat{\mathbf{K}}^2 = \frac{1}{4} \left(\widehat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\mu}{2} \widetilde{H}^{-1} \widehat{\mathbf{R}}^2 \right), \quad \widetilde{H} = -\frac{\mu\gamma^2}{2} \left(2\widehat{\mathbf{J}}^2 + 2\widehat{\mathbf{K}}^2 + \hbar^2 \right)^{-1}.$$

Las relaciones de conmutacion para las componentes de $\widehat{\mathbf{J}}$ y $\widehat{\mathbf{K}}$ indican (ver §6.) que el espectro de $\widehat{\mathbf{J}}^2$ y $\widehat{\mathbf{K}}^2$ es puramente discreto e igual a un subconjunto de $\{\hbar^2 j(j+1) : j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$. Ya que $\widehat{\mathbf{J}}^2 = \widehat{\mathbf{K}}^2$. Entonces, los autovalores de \widetilde{H} , o sea de H_{rel} , son de la forma

$$E_j = -\frac{\mu\gamma^2}{2} (4\hbar^2 j(j+1) + \hbar^2)^{-1} = \frac{-\mu e_o^4}{\eta^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{2(2j+1)^2}$$

con j semi-entero. Con $n = 2j + 1$ recuperamos la fórmula anterior. Falta ver que semi-enteros j aparecen. Se puede ver que aparecen todos los posibles exactamente una vez, con lo cual n recorre los números naturales positivos $1, 2, \dots$. Además ya que cada autovalor $\hbar^2 j(j+1)$ de $\widehat{\mathbf{J}}^2$ o de $\widehat{\mathbf{K}}^2$ es $(2j+1)$ -veces degenerado, el autovalor E_j es $(2j+1)^2 = n^2$ veces degenerado. Finalmente se puede ver que el par $(\widehat{\mathbf{J}}, \widehat{\mathbf{K}})$ genera una representación unitaria del grupo $SO(4)$ de rotaciones en 4 dimensiones reales. El grupo de simetría de \widetilde{H} es entonces $SO(4)$.