

Chapitre 4 :

Spin-orbite pour un atome à n_e électrons

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

October 7, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- 3 Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- 4 **Spin-orbite pour un atome à n_e électrons**
- 5 Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- 6 Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- 7 Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- 8 États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- 9 Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- **A**bordons maintenant le problème de l'interaction de structure fine dans le cas d'un atome complexe.
- **L'**hamiltonien du système s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n_e} \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \\
 &= H_0 + H_e + H_{\text{SO}}
 \end{aligned} \tag{1}$$

- Nous avons vu que la prise en compte de l'hamiltonien H_e (interaction électrostatique entre électrons) avait pour conséquence, pour une configuration électronique donnée, de lever partiellement la dégénérescence.
- Les états propres du système sont alors les termes LS .
- L'approche théorique suivie pour traiter l'interaction de spin-orbite va dépendre de l'importance de cet hamiltonien de structure fine H_{SO} par rapport à H_e .
- Nous allons tout d'abord nous placer dans une situation physique dans laquelle la contribution du terme de spin-orbite est très faible devant celle associée à l'interaction entre électrons. On parlera de **couplage LS ou couplage Russell-Sanders**.

Couplage LS

- Dans cette approximation, on peut hiérarchiser les hamiltoniens de la façon suivante :

$$\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \gg \langle \Psi | H_{SO} | \Psi \rangle \quad (2)$$

- On résout tout d'abord le problème en considérant uniquement l'hamiltonien $H_0 + H_e$ qui admet comme états propres les états $|\gamma, SM_S LM_L\rangle$.
- Comme $H_0 + H_e$ commute avec \vec{S} et \vec{L} , les énergies propres ne dépendent pas des projections M_S et M_L . Les règles de commutation précédentes impliquent que $H_0 + H_e$ commute également avec \vec{J} ($=\vec{L} + \vec{S}$) et donc avec J^2 et J_z .

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Couplage LS

- Ainsi la base couplée $|\gamma, SLJM\rangle$ peut également être utilisée et la matrice de $H_0 + H_e$ sera également diagonale dans cette base.

$$|\gamma, SLJM\rangle = \sum_{M_S} \sum_{M_L=M-M_S} \langle \gamma, SM_SLM_L | \gamma, SLJM\rangle |\gamma, SM_SLM_L\rangle$$

- Du fait de l'interaction entre e^- , une levée de dégénérescence apparaît et chaque terme LS va avoir une énergie associée notée $E(\gamma, {}^{2S+1}L)$. La notation γ indique la configuration dont est issu le terme LS .
- Dans une seconde étape, l'hamiltonien H_{SO} va être traitée dans le cadre de la théorie des perturbations stationnaires.

Couplage LS

- Du fait de cette interaction, chaque terme LS devrait être affecté et une levée de dégénérescence devrait apparaître.
- Pour calculer cette modification de l'énergie du système, notée ΔE , nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre. Ainsi, nous devons calculer la valeur moyenne de cet hamiltonien et l'énergie du système s'écrira :

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle \gamma, SLJM | H_{SO} | \gamma, SLJM \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{n_e} \langle \gamma, SLJM | \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | \gamma, SLJM \rangle\end{aligned}\quad (3)$$

Couplage LS

- La difficulté réside dans l'estimation de cette intégrale car H_{SO} dépend des moments cinétiques individuels pour chaque électron alors que nous travaillons dans une base dont les états sont états propres des opérateurs \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 et J_z .
- L'hamiltonien de spin-orbite, dans un terme LS donné, peut être décrit par un hamiltonien effectif s'écrivant sous une forme simple donnée par :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{n_e} \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = A(\gamma, SL) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (4)$$

$H_{SO} (= A(\gamma, SL) \vec{L} \cdot \vec{S})$ n'est pas diagonale dans la base $|\gamma, S, M_S, L, M_L\rangle$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$$

Couplage LS

- Par contre, dans la base $|\gamma, SLJM\rangle$, l'opérateur H_{SO} est diagonal.
- En effet $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ et on obtient :

$$\langle \gamma, SLJM | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, SLJM \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

- L'estimation de ΔE est alors directe et on obtient l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \gamma, SLJM | H_{SO} | \gamma, SLJM \rangle \\ &= \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (5)$$

- La constante $A(\gamma, SL)$ correspond à la **constante de spin-orbite** qui dépend de la configuration électronique (symbole γ) mais également des nombres quantiques S et L .

Couplage LS

- On remarque que l'énergie dépend maintenant de J , il y a donc une levée de dégénérescence en J . On parle de niveaux, que l'on notera en notation spectroscopique $^{2S+1}L_J$. La dégénérescence d'un niveau sera $g_J = 2J + 1$ ($-J \leq M \leq +J$). En couplage LS , pour un niveau donné, l'énergie s'exprime donc comme :

$$E(\gamma, ^{2S+1}L_J) = E(\gamma, ^{2S+1}L) + \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (6)$$

- Comme exemple, prenons un terme 3P . Dans ce cas, $L = 1$ et $S = 1$. On obtient $J=0, 1$ et 2 . Trois niveaux s'en déduisent : 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 .

Couplage LS

- Pour un état singulet ($S=0$), on aura $J = L$ et donc $\Delta E = 0$.
- Au sein d'un même terme, on peut exprimer la différence d'énergie entre deux valeurs de J successives :

$$\begin{aligned} E(J) - E(J-1) &= \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &\quad - \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J-1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &= A(\gamma, SL) \times J \end{aligned} \quad (7)$$

- On remarque que cette différence d'énergie est proportionnelle à la valeur de J la plus grande avec le coefficient de proportionnalité égal à la constante $A(\gamma, SL)$. On parle de la **règle des intervalles de Landé**.

Couplage LS

- Notons que les niveaux ne sont pas équidistants entre eux.
- Comme illustration, prenons la configuration p^2 en nous focalisant sur les niveaux $^3P_{0,1,2}$. On aura :

$$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{2} = \frac{E(J=1) - E(J=0)}{1} = A(p^2, ^3P) \quad (8)$$

- L'établissement de la règle de Landé est directement lié au fait que le terme de spin-orbite a été traité comme une perturbation de $H_0 + H_e$, traitée au premier ordre de la théorie des perturbations stationnaires.
- Si les données expérimentales contredisent cette règle, cela révélera que le couplage LS pur n'est pas parfaitement adapté pour cet atome. On parlera de couplage LS approché.

Couplage LS

- On peut facilement montrer, à partir de la relation (6), que l'énergie du barycentre d'un multiplet est égale à l'énergie du terme LS non perturbé par le spin-orbite, c'est-à-dire :

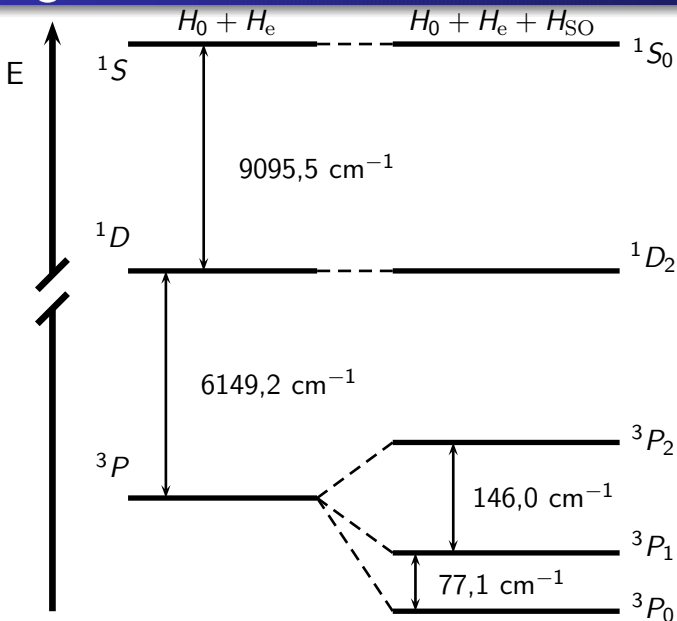
$$\frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} g_J \times E(\gamma, {}^{2S+1}L_J)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} g_J} = E(\gamma, {}^{2S+1}L) \quad (9)$$

- Quand $A(\gamma, SL) > 0$, on parle d'un **multiplet normal** et l'énergie des niveaux est alors croissante avec J . Ceci est obtenu lorsque le nombre d'électrons sur la sous-couche incomplète est inférieur à la moitié du nombre maximal d'occupation de cette sous-couche.
- Dans le cas contraire ($A < 0$), on dit que **le multiplet est inversé**. Les configurations complémentaires $(np)^2$ et $(np)^4$ donnent les mêmes termes LS . Le terme le plus bas en énergie est le 3P dans les deux cas. Pour ce terme LS , le niveau le plus bas sera 3P_0 et 3P_2 pour les configurations $(np)^2$ et $(np)^4$, respectivement.

Couplage LS

- Pour résumer la philosophie du couplage LS , prenons comme exemple la configuration électronique du **silicium neutre** ($Z=14$) qui se note $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$. Voici les différentes étapes du raisonnement :
 - 1 Avec l'hamiltonien H_0 (électrons indépendants), une seule énergie est associée à cette configuration. La dégénérescence est alors égale à $g_{nl} = C_6^2 = 15$.
 - 2 La prise en compte de l'interaction entre électrons (hamiltonien $H_0 + H_e$) engendre une première levée de dégénérescence et un éclatement en 3 multiplets 3P , 1S et 1D de dégénérescences égales à 9, 1 et 5, respectivement. Ces termes LS sont calculés en considérant uniquement les deux électrons équivalents $3p$ car les sous-couches $1s$, $2s$, $2p$ et $3s$ sont complètes et génère $S = 0$ et $L = 0$ (terme spectroscopique 1S).
 - 3 Finalement la prise en compte de l'interaction de spin-orbite lève la dégénérescence en J et engendre une structure en niveau $^{2S+1}L_J$.

Couplage LS



Couplage LS

- Dans le cas du silicium ($3p^2$), on peut finalement vérifier la règle des intervalles de Landé pour la configuration fondamentale du silicium. À partir des données expérimentales, nous obtenons :

$$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{E(J=1) - E(J=0)} = 1,89 \quad (10)$$

Cette valeur est relativement proche de la valeur théorique égale à 2 dans le cas d'un couplage *LS* pur. On parlera d'un couplage *LS* approché.

Couplage LS

- Quand Z augmente, la différence d'énergie entre les niveaux 1S_0 et 3P_0 , sensible à l'interaction électrostatique entre électrons, augmente.
- De même la différence d'énergie entre $J=1$ et $J=0$ dans le multiplet 3P , sensible à l'interaction spin-orbite, augmente également mais plus fortement. Ainsi, on s'attend à ce que le couplage LS devienne de moins en moins bon lorsque Z augmente dans cette série iso-électronique.
- Ceci est effectivement observé expérimentalement en analysant l'écart à la règle de Landé en fonction de Z dans une séquence iso-électronique.

Couplage LS

	Si	P ⁺	S ²⁺	Cl ³⁺
Z	14	15	16	17
$E(^1S_0) - E(^3P_0) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	15394,4	21576,6	27161,0	32547,8
$E(J=1) - E(J=0) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	77,1	164,9	298,7	492,0
$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{E(J=1) - E(J=0)}$	1,89	1,84	1,79	1,73

Table: Données spectroscopiques expérimentales pour les espèces iso-électroniques Si, P⁺, S²⁺ et Cl³⁺ dans la configuration électronique fondamentale $(3p)^2$.

Couplage j-j

- Nous allons maintenant analyser un second schéma théorique adapté aux situations physiques dans lesquelles le terme spin-orbite devient largement dominant par rapport au terme d'interaction entre électrons. Ceci est un cas limite qui pourra se rencontrer dans les atomes lourds fortement ionisés. On parlera de **couplage j-j**.
- Dans cette nouvelle situation, nous pouvons résumer la hiérarchie des hamiltoniens par :

$$\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \ll \langle \Psi | H_{SO} | \Psi \rangle \quad (11)$$

- Ainsi une première étape consistera à déterminer les états propres de l'hamiltonien $H_0 + H_{SO}$ puis à traiter l'hamiltonien H_e comme une perturbation de $H_0 + H_{SO}$.

Couplage j-j

- **Regardons** tout d'abord les règles de commutation de $H_0 + H_{\text{SO}}$ avec les différents opérateurs de moment cinétique. H_0 est un hamiltonien associé à un système de n_e électrons indépendants. Donc H_0 commute avec \vec{s}_i et \vec{l}_i pour $i=1, n_e$.
- **Par contre** l'hamiltonien H_{SO} commute uniquement avec \vec{s}_i^2 et \vec{l}_i^2 mais également avec \vec{j}_i et donc avec \vec{j}_i^2, j_{iz} . L'hamiltonien $H_0 + H_{\text{SO}}$ est un hamiltonien séparable et peut donc s'écrire sous la forme $\sum_i^{n_e} h_i$ avec l'hamiltonien mono-électronique h_i donné par :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (12)$$

Couplage j-j

- Au vu des règles de commutation, les états propres de cet hamiltonien mono-électronique h_i sont les états couplés $|n_i s_i l_i j_i m_i\rangle$.
- Le nombre quantique j_i prend des valeurs demi-entières comprises entre $|l_i - 1/2|$ et $l_i + 1/2$ car $s_i = 1/2$.
 - Si $l_i = 0$ (électron s), on aura une seule valeur $j_i = 1/2$.
 - Par contre si $l_i > 0$, on aura deux valeurs possibles pour j_i , c'est-à-dire $j_i = l_i - 1/2$ et $l_i + 1/2$.
- Comme h_i commute avec \vec{j}_i , les énergies propres de h_i ne dépendront pas de la projection m_i . L'hamiltonien étant séparable, les états propres de $H_0 + H_{SO}$ s'écriront sous la forme d'un produit tensoriel des états propres mono-électroniques.

Couplage j-j

- Par exemple, pour une configuration $(n_1 l_1)(n_2 l_2)$ à deux électrons actifs, les états propres pourront s'écrire sous la forme :

$$| n_1 s_1 l_1 j_1 m_1 \rangle \otimes | n_2 s_2 l_2 j_2 m_2 \rangle \equiv | \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \quad (13)$$

- Dans cette expression, la notation γ englobe le jeu de nombres quantiques (n_1, l_1, n_2, l_2) associé à la configuration électronique étudiée, les spins s_1 et s_2 étant omis car toujours égaux à $1/2$.
- Le terme jj, noté (j_1, j_2) , sera $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ dégénérés.
- À ce stade du raisonnement, l'énergie E_0 (valeur propre de H_0) sera donnée par :

$$E_0 = -Z^2 R_\infty \left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (14)$$

Couplage j-j

- La seconde étape consiste à traiter l'hamiltonien H_{SO} . Il nous suffit d'utiliser les résultats obtenus sur l'interaction de spin-orbite dans un système hydrogénoïde.
- Ainsi, si les nombres quantiques l_1 et l_2 sont > 0 , on obtient un éclatement en 4 niveaux d'énergie chacun caractérisés par le couple (j_1, j_2) , à savoir :

$$(l_1 + 1/2, l_2 + 1/2)$$

$$(l_1 + 1/2, l_2 - 1/2)$$

$$(l_1 - 1/2, l_2 + 1/2)$$

$$(l_1 - 1/2, l_2 - 1/2)$$

- On note $\Delta E(j_1, j_2) = E(j_1, j_2) - E_0$.

Couplage j-j

- On note $A_1 = A_{\text{SO}}(n_1, l_1)$ et $A_2 = A_{\text{SO}}(n_2, l_2)$.
- En notant $E(j_1, j_2)$ l'énergie du niveau caractérisé par le couple (j_1, j_2) , on trouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E(l_1 + 1/2, l_2 + 1/2) = \frac{A_1}{2} \times l_1 + \frac{A_2}{2} \times l_2 \\ \Delta E(l_1 + 1/2, l_2 - 1/2) = \frac{A_1}{2} \times l_1 - \frac{A_2}{2} \times (l_2 + 1) \\ \Delta E(l_1 - 1/2, l_2 + 1/2) = -\frac{A_1}{2} \times (l_1 + 1) + \frac{A_2}{2} \times l_2 \\ \Delta E(l_1 - 1/2, l_2 - 1/2) = -\frac{A_1}{2} \times (l_1 + 1) - \frac{A_2}{2} \times (l_2 + 1) \end{array} \right.$$

avec la constante de spin-orbite, exprimée en unité atomique,

$$A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} (> 0) \text{ dans le cas d'un potentiel coulombien.}$$

Couplage j-j

- Considérons la configuration électronique composée de deux électrons p non équivalents notée $(n_1p)(n_2p)$. Dans ce cas, on a $l_1=l_2=1$. On trouve donc :

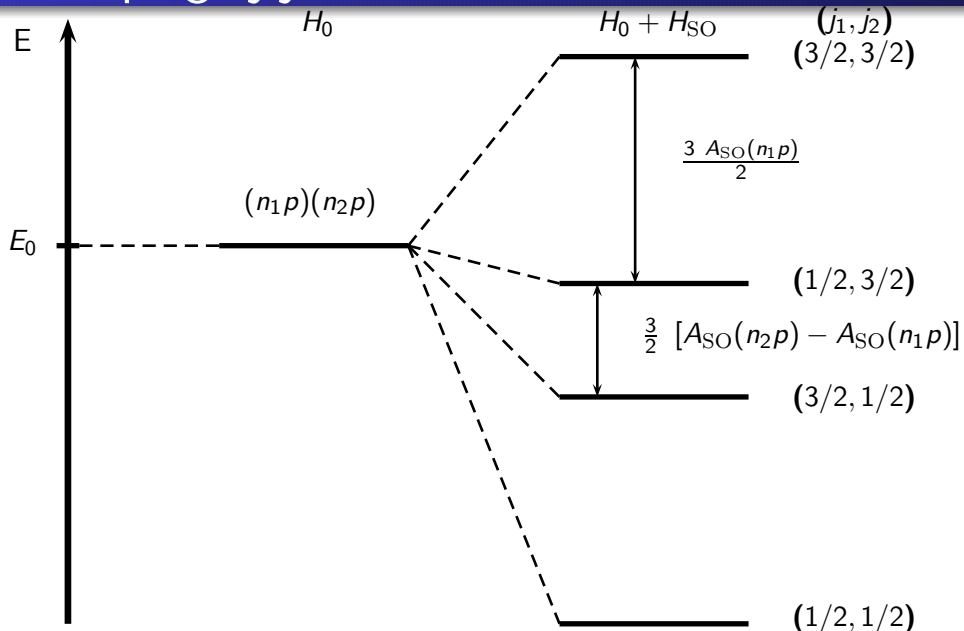
$$\begin{cases} E(3/2, 3/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_1p) + \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_2p) \\ E(3/2, 1/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_1p) - A_{\text{SO}}(n_2p) \\ E(1/2, 3/2) = E_0 - A_{\text{SO}}(n_1p) + \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_2p) \\ E(1/2, 1/2) = E_0 - A_{\text{SO}}(n_1p) - A_{\text{SO}}(n_2p) \end{cases}$$

- La dégénérescence totale est égale à :

$$g = (4 \times 4) + (4 \times 2) + (2 \times 4) + (2 \times 2) = 36$$

- Notons que, dans le cas d'une configuration $(np)^2$ à 2 électrons équivalents, les deux niveaux $(1/2, 3/2)$ et $(3/2, 1/2)$ seraient dégénérés. $g = (4 \times 4) + (4 \times 2) + (2 \times 2) = 28 \neq 15$!!

Couplage j-j



Couplage j-j

- Pour une configuration du type $(n_1s)(n_2l)$ avec $l > 0$, nous avons $l_1=0$ et donc une seule valeur pour j_1 , à savoir $j_1 = 1/2$. Il en découle l'apparition de 2 niveaux tels que le couple (j_1, j_2) prend les valeurs $(1/2, l + 1/2)$ et $(1/2, l - 1/2)$.
- Les énergies de ces deux niveaux sont données par :

$$\begin{cases} E(1/2, l + 1/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_2, l) \times l \\ E(1/2, l - 1/2) = E_0 - \frac{1}{2} A_{\text{SO}}(n_2, l) \times (l + 1) \end{cases}$$

Couplage j-j

- Considérons le terme d'interaction électron-électron. L'hamiltonien H_e va être alors traité par la théorie des perturbations au premier ordre.
- La contribution énergétique sera donc obtenue en calculant la valeur moyenne de H_e dans la base $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$. Alors que les électrons étaient indépendants jusqu'à présent, la prise en compte de l'interaction répulsive entre électrons fait que l'hamiltonien n'est plus séparable.
- On définit le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. Comme le système est isolé, l'hamiltonien total $H_0 + H_{SO} + H_e$ commute avec \vec{J} et donc avec \vec{J}^2 et J_z . Nous allons nous placer dans la base couplée $|\gamma, j_1 j_2 J M\rangle$ avec $J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2$.

Couplage j-j

- Nous devons donc calculer :

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle \gamma, j_1 j_2 JM | H_e | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \gamma, j_1 j_2 JM | \frac{1}{r_{12}} | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle\end{aligned}\quad (15)$$

- Sans faire aucun calcul et en utilisant un argument de symétrie, nous pouvons dire que cet élément de matrice ne dépendra pas de la projection M , ceci étant la conséquence que H_e commute avec \vec{J} .

Pas de direction privilégiée dans l'espace et l'énergie du système ne peut pas dépendre de la projection de \vec{J} suivant un axe de quantification

Couplage j-j

- Cet hamiltonien peut être en fait remplacé par un opérateur effectif dans le sous-espace $|j_1 j_2 JM\rangle$ dont l'expression est donnée par :

$$H_e = A' \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 \quad (16)$$

- La constante A' dépend de la configuration électronique γ et des nombres quantiques j_1 et j_2 . Finalement, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta E &= A' \langle \gamma, j_1 j_2 JM | \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle \\ &= \frac{A'}{2} \langle \gamma, j_1 j_2 JM | (\vec{J}^2 - \vec{j}_1^2 - \vec{j}_2^2) | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle \\ &= \frac{A'}{2} \times [J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)] \end{aligned} \quad (17)$$

- Pour un terme (j_1, j_2) donné, **une nouvelle levée de dégénérescence va apparaître**, l'énergie étant maintenant dépendante de J .

Couplage j-j

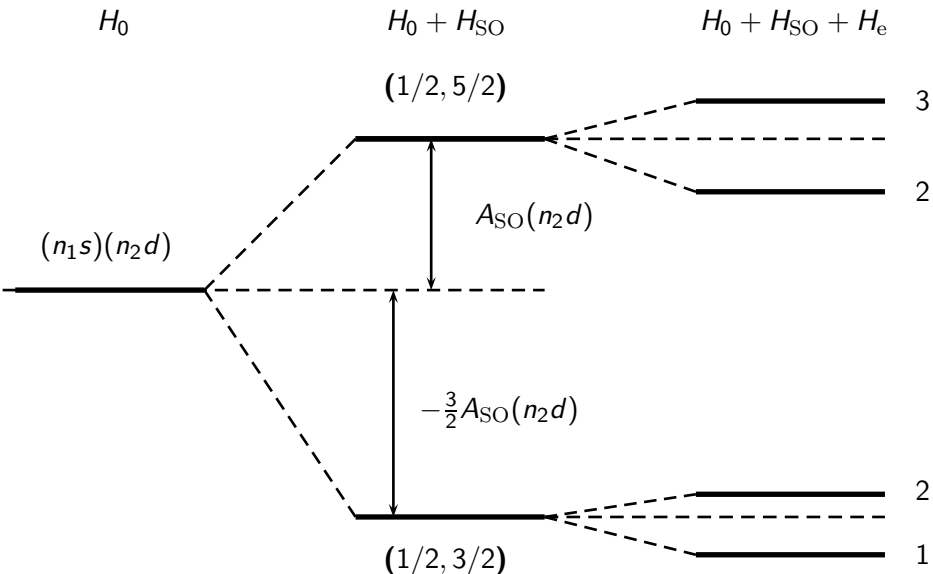
- Reprenons le cas d'une configuration électronique $(n_1s)(n_2l)$ avec $l > 0$. Deux termes avaient été déterminés $(j_1, j_2) = (1/2, l + 1/2)$ et $(1/2, l - 1/2)$.
 - Pour le premier terme $(1/2, l + 1/2)$, on obtient deux valeurs différentes de J , à savoir $J = l$ et $J = l + 1$. On obtient :

$$\begin{cases} \Delta E(J = l) = -\frac{A'_1}{2}(l + \frac{3}{2}) \\ \Delta E(J = l + 1) = \frac{A'_1}{2}(l + \frac{1}{2}) \end{cases}$$

- Pour le second terme $(1/2, l - 1/2)$, on obtient deux valeurs différentes de J , à savoir $J = l$ et $J = l - 1$. On obtient :

$$\begin{cases} \Delta E(J = l) = \frac{A'_2}{2}(l - \frac{1}{2}) \\ \Delta E(J = l - 1) = -\frac{A'_2}{2}(l + \frac{1}{2}) \end{cases}$$

Couplage j-j



Couplage $j - j$

j_1	j_2	J	Notation	dégénérescence	$E(j_1, j_2, J) - E_0$
1/2	5/2	2	$(1/2, 5/2)_2$	5	$+ A_{\text{SO}}(n_2 d) - \frac{7}{4} A'_1$
1/2	5/2	3	$(1/2, 5/2)_3$	7	$+ A_{\text{SO}}(n_2 d) + \frac{5}{4} A'_1$
1/2	3/2	1	$(1/2, 3/2)_1$	3	$-\frac{3}{2} A_{\text{SO}}(n_2 d) - \frac{5}{4} A'_2$
1/2	3/2	2	$(1/2, 3/2)_2$	5	$-\frac{3}{2} A_{\text{SO}}(n_2 d) + \frac{3}{4} A'_2$

Table: Énergie associée à une configuration $(n_1 s)(n_2 d)$, de dégénérescence $g = C_2^1 \times C_{10}^1 = 20$, dans le couplage $j - j$.

Couplage intermédiaire

- Dans la plupart des atomes, les termes de spin-orbite et d'interaction entre électrons vont être du même ordre de grandeur.
- Les deux schémas de couplage proposés précédemment deviennent alors caduques et on parle de couplage intermédiaire.
- Dans cette nouvelle situation, les deux hamiltoniens H_e et H_{SO} doivent être traités au même niveau. Il va falloir se placer dans une base et diagonaliser alors la matrice représentative de l'hamiltonien $H_{SO} + H_e$.
- Pour une configuration électronique donnée (γ) , nous pouvons utiliser la base $|\gamma, SLJM\rangle$. Comme H commute avec \vec{J} , les éléments de matrice seront donc donnés par :

$$\langle \gamma, SLJM | H | \gamma, S' L' J' M' \rangle = E(\gamma, S, L, S', L', J) \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (18)$$

avec $E(\gamma, S, L, S', L', J)$ indépendant de M .