Σύζευξις τροχιᾶς-Spin. Μονοηλεκτρονιακό σύστημα

Θά θεωρήσουμε καί πάλι τήν κίνηση ἑνός ἠλεκτρονίου σέ κεντρικό δυναμικό καί συγκεκριμένα ἐντός δυναμικοῦ Coulomb. Ἐπανεξετάζουμε τό ὑδρογονοειδές σύστημα διότι ἀφ' ἑνός θέλουμε νά εἰσάγουμε ὁρισμένες τεχνικές (καί ὀνοματολογίες) πολύ χρήσιμες στήν φασματοσκοπία καί τήν ἐν γένει συμπεριφορά τῶν ἀτομικῶν-μοριακῶν μονάδων, ἀφ' ἑτέρου δέ νά χρησιμοποιήσουμε ἔννοιες στίς ὁποῖες ἤδη ἔχουμε ἐπεκταθεῖ (π.χ. θεωρία διαταραχῆς, συντελεστές C.G. κ.τ.λ.). Αὐτό θά γίνει ἀναλύοντας ἕνα ἀπό τά πλέον ἐνδιαφέροντα φαινόμενα τῆς κβαντικῆς θεωρίας, τήν σύζευξη "τροχιᾶς-spin" (Spin-Orbit Coupling, SO). Τά ἀποτελέσματα τῆς ἀναπτύξεως τῆς συζεύξεως SO εἶναι ἐμφανῆ ὄχι μόνον στά ἀτομικά (ἡ περίφημη διπλή γραμμή τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς τοῦ Na, D) καί μοριακά συστήματα ἀλλά καί στούς πυρῆνες. Ἡ σύζευξις SO θεωρεῖται ἡ πρωτεύουσα πηγή αἰτία ἄρσεως τῆς συμμετρίας τῆς "ἠλεκτροστατικῆς" Χαμιλτωνιανῆς (καί πυρηνικῆς).
Κατά τά γνωστά λοιπόν ἡ Χαμιλτωνιανή $\hat{\mathcal{H}}_0$ τοῦ μονοηλεκτρονιακοῦ συστήματος εἶναι

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \qquad (1)$$

Γνωρίζουμε βεβαίως τίς ἀκριβεῖς δέσμιες (καί μή δέσμιες) λύσεις τῆς ἐξ. Schrödinger $\mathcal{H}_0\Psi = E\Psi$, ὅπου $\Psi_{nlm_l}(\vec{r}) = \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi) \to |nlm_l\rangle$ μέ ἀντίστοιχες ἰδιοτιμές $E_n = -\frac{Z^2}{n^2}(e^2/2a)$. Ἡ $\mathcal{H}_0$ δέν εἶναι πλήρης, ἐμπεριέχει καί ἄλλους ὅρους τούς ὁποίους συζητοῦμε καί στό σημεῖο αὐτό μποροῦμε νά τούς καλέσουμε "ὅρους λεπτῶν ἀλληλεπιδράσεων", ἕνας ἐκ τῶν ὁποίων καί ἐνεργέστερος ὁ πλέον ρεαλιστικός εἶναι ὁ SO. Γράφουμε λοιπόν

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \hat{\mathcal{H}}_{SO} \qquad (2)$$

Ἀπό τόν τρόπο γραφῆς τῆς (2) εἶναι φανερό ὅτι σκοπεύομε νά θεωρήσουμε τήν (1) ὡς τό ἀδιατάρακτο σύστημα τοῦ ὁποίου γνωρίζουμε τίς ἀκριβεῖς λύσεις, τήν δέ ἀλληλεπίδραση SO ≡ $\mathcal{H}_{SO}$ ($=\mathcal{H}^{(1)}$) ὡς διαταραχή, θά λύσουμε δέ τό πρόβλημα $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ προσεγγιστικῶς (προσεγγιστικά) μέσω θεωρίας διαταραχῆς. Η ἀκριβής ἔκφρασις τοῦ ὅρου $\mathcal{H}_{SO}$ θά δοθεῖ λίγο ἀργότερα, ἀλλά στό σημεῖο αὐτό μποροῦμε, τελείως ποιοτικά, νά ἀναφέρουμε τόν τρόπο προελεύσεώς του: Εἶναι ἡ ἀλληλεπίδρασις τῆς μαγνητικῆς διπολικῆς ροπῆς $\vec{\mu}$ τοῦ ἠλεκτρονίου λόγω spin, μέ τό μαγνητικό πεδίο τό ὁποῖο δημιουργεῖται λόγω τροχιακῆς κινήσεως τοῦ ἰδίου ἠλεκτρονίου. Ὅπως θά δοῦμε, τελείως προσεγγιστικά τό μέγεθος τοῦ ὅρου SO εἶναι ἀνάλογο τοῦ ὁλοκληρώματος

$$\int d\tau\, \Psi^* \frac{Z_{\text{ενεργό}}}{r^3} \Psi \qquad (3)$$

ὅπου $Z_{\text{ενεργό}}$ τό "ἐνεργό" φορτίο τοῦ πυρῆνος, ἐνεργό λόγω προασπίσεως τήν ὁποία ὑφίσταται ἀπό τά ἐσωτερικά ἠλεκτρόνια καί r ἡ ἀπόστασις τοῦ ἠλεκτρονίου "[illegible]" ἀπό τήν ἀρχή τῶν ἀξόνων πού σχεδόν πάντοτε εἶναι ὁ πυρήνας. Καί ἐπειδή ἡ πλέον πιθανή ἀπόστασις τοῦ ἠλεκτρονίου σέ ὑδρογονοειδές σύστημα εἶναι $r = \frac{a}{Z}$, ἡ γενικώτερα $r \propto \frac{1}{Z}$, SO ἀλληλεπίδρασις $\propto Z^4$, δηλ. ἡ σημασία τοῦ ὅρου SO αὐξάνει μέ τήν τετάρτη δύναμη τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ Z. Πρακτικά ἀμελητέα στό ἄτομο τοῦ ὑδρογόνου, παρατηρήσιμη στό ἄτομο τοῦ Li, σημαντικότατη στό Na κ.ο.κ. Ἀναφερθήκαμε στά ἄτομα Li καί Na διότι αὐτά, ἐννοιολογικῶς, θεωροῦνται ὡς ἀδρανοποιημένη: δύο ἠλεκτρόνια στό Li, δέκα στό Na δρᾶν ὡς ἠλεκτρόνια προασπίσεως, μέ τό τρίτο καί ἑνδέκατο ἀντιστοίχως ὡς ἠλεκτρόνιο "σθένους". Ἡ ἐπιχειρηματολογία αὐτή, λίγο πολύ, ἐφαρμόζεται σέ ὅλα τά μοριακά συστήματα, ὅπως οἱ ἐξισώσεις ὑπολογισμοῦ της συζεύξεως SO ἀλλάζουν γίνονται πολύ πολύ πολύπλοκες. Τό (πρωθύστερο) δηλ. συμπέρασμά μας ὅτι ἡ συμμετοχή της ἀλληλεπιδράσεως SO εἶναι ἀνάλογη τοῦ Z^4 ἰσχύει ἀνεξαρτήτως συστήματος.

Ἕνα ἄλλο ἐρώτημα τό ὁποῖο προκύπτει ἀμέσως μετά τήν γραφή τῆς (2), εἶναι ἐάν μποροῦμε νά θεωρήσουμε τόν ὅρο $\hat{H}_{SO}$ ὡς διαταραχή· ἐάν δηλ. τό ἐνεργειακό περιεχόμενο $\langle H_{SO} \rangle$ εἶναι πολύ μικρότερο τοῦ $\langle H_0 \rangle$. Ἡ ἀπάντησις, πρός τό παρόν τουλάχιστον καί ὅπως θά δοῦμε εἶναι, ναί. Εἶναι ἕνα ἀναμφισβήτητο ναί στήν περίπτωση συστημάτων "χαμηλοῦ" ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ.

Ἄς θυμηθοῦμε τώρα ὁρισμένα πράγματα ἀπό τό spin (βλ. κεφάλαιο περί spin, σ. 156). Γνωρίζουμε ὅτι

$$\hat{S}^2\alpha = \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\hbar^2\alpha = \tfrac{3}{4}\hbar^2\alpha$$
$$\hat{S}^2\beta = \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\hbar^2\beta = \tfrac{3}{4}\hbar^2\beta \qquad (4)$$

$$\hat{S}_z\alpha = \tfrac{1}{2}\hbar\alpha, \quad \hat{S}_z\beta = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta \qquad (5)$$

ὅπου $\alpha = |1/2, 1/2\rangle$, $\beta = |1/2, -1/2\rangle$

Οἰκονομικώτερα οἱ συμβολικές συναρτήσεις α καί β μποροῦν νά παρασταθοῦν μέ ἕνα σύμβολο "ξ τοῦ m_s" $\rightarrow \xi(m_s)$: $\xi(m_s) = \alpha$ ἐάν $m_s = 1/2$, $\xi(m_s) = \beta$ ἐάν $m_s = -1/2$. Ἡ συνάρτησις $\xi(m_s)$ εἶναι μηδέν ἐάν $m_s \neq \pm 1/2$. Ὑπενθυμίζουμε τίς συναρτήσεις spin διότι ὅπως θά δοῦμε ὁ ὅρος $\hat{H}_{SO}$ εἶναι ανάλογος του $\hat{\vec{S}}$, άρα οι ιδιοσυναρτήσεις συναρτήσεις $\Phi \to \Phi^{(0)}$ πρέπει να περιέχουν το spin του ηλεκτρονίου. Στην προκειμένη περίπτωση αυτό είναι απλό: Οι ακριβείς λύσεις της $\hat{H}_0$ είναι τα τροχιακά-spin, δηλ. οι ακριβείς χωρικές συναρτήσεις πολλαπλασιασμένες επί την συνάρτηση $\Xi(m_s)$. Για προφανείς λόγους αλλάζουμε το όνομα της ακριβούς λύσεως $\Phi_{nlm_l}(\vec{r})$ και την ονομάζουμε $\varphi_{nlm_l}(\vec{r})$, δηλ

$$\hat{H}_0 \varphi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_n \varphi_{nlm_l}(\vec{r}),$$

η φ περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου στον "κλασσικό" καρτεσιανό χώρο, και διατηρούμε το γράμμα Φ για το τροχιακό-spin:

$$\Phi(r,\theta,\varphi, m_s) = \varphi(\vec{r})\,\Xi(m_s).$$

Ή

$$\underset{\Phi^{(0)}}{\Phi}(\vec{r},\theta,\varphi,m_s) = \Phi(\vec{r}, m_s) = \varphi(\vec{r})\,\Xi(m_s) \to |n l m_l m_s\rangle$$

Τα ket $|nlm_lm_s\rangle$ ή πληρέστερα $|nlsm_lm_s\rangle$, όπου τα σύμβολα έχουν την γνωστή τους σημασία, ικανοποιούν τις σχέσεις

$$\left.\begin{aligned}
\hat{H}_0|nlsm_lm_s\rangle &= E_n^{(0)}|nlsm_lm_s\rangle \\
\hat{L}^2|nlsm_lm_s\rangle &= l(l+1)\hbar^2|nlsm_lm_s\rangle \\
\hat{S}^2|nlsm_lm_s\rangle &= \tfrac{3}{4}\hbar^2|nlsm_lm_s\rangle \\
\hat{L}_z|nlsm_lm_s\rangle &= m_l\hbar|nlsm_lm_s\rangle \\
\hat{S}_z|nlsm_lm_s\rangle &= \underbrace{m_s}_{\pm 1/2}\hbar|nlsm_lm_s\rangle
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Δηλαδή οἱ συναρτήσεις $|n\ell s m_\ell m_s\rangle$ εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τῶν τελεστῶν $\hat{H}_0$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ καί $\hat{S}_z$ ἤ μέ ἄλλα λόγια οἱ τελεσταί αὐτοί εἶναι "διαγώνιοι" ὡς πρός τίς συναρτήσεις $|n\ell s m_\ell m_s\rangle$. Καί αὐτό βέβαια διότι

$$[\hat{H}_0, \hat{L}^2] = [\hat{H}_0, \hat{L}_z] = [\hat{H}_0, \hat{S}^2] = [\hat{H}_0, \hat{S}_z] = 0$$

$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$, $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$. Οἱ τελεσταί τροχιακῆς στροφορμῆς καί spin μετατίθενται μεταξύ τους διότι ἀναφέρονται σέ διαφορετικά "εἴδη" στροφορμῶν:

Ἡ συνολική στροφορμή τοῦ συστήματος (ἐπαναλαμβάνουμε, μονοηλεκτρονικό) γράφεται ὡς ἄθροισμα τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς $\vec{\ell}$ καί $\hat{\vec{s}}$. Στό σημεῖο αὐτό θά ἀλλάξουμε συμβολισμό προλαβαίνοντας τό μέλλον: Ἡ <u>συνολική</u> τροχιακή στροφορμή θά παρίσταται μέ (κεφαλαῖο) $\vec{L}$ καί ἡ <u>συνολική</u> στροφορμή spin μέ (κεφαλαῖο) $\hat{\vec{S}}$. Τά (κεφαλαῖα) $\vec{L}$ καί $\vec{S}$ χρησιμοποιοῦνται σέ πολυηλεκτρονικά συστήματα ἐνῶ τά μικρά $\vec{\ell}$ καί $\hat{\vec{s}}$ ἀναφέρονται στήν τροχιακή στροφορμή καί spin ἀντιστοίχως ἑνός <u>ηλεκτρονίου</u>. Ἐδῶ τό $\vec{L}$ ταυτίζεται μέ τό $\vec{\ell}$, τό ἴδιο τό $\vec{S}$ μέ τό $\hat{\vec{s}}$ θά χρησιμοποιήσουμε ὅμως τά κεφαλαῖα. Ἄρα ἡ συνολική στροφορμή $\vec{J} = \vec{\ell} + \hat{\vec{s}}$ (θυμηθεῖτε, τό γράμμα $\vec{J}$ ἀναφέρεται γενικῶς σέ στροφορμή), σ. 178, καί γράφουμε

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \tag{7}$$

Οἱ ἀντίστοιχοι κβαντικοί ἀριθμοί σέ <u>πολυηλεκτρονικά</u> συστήματα συμβολίζονται μέ J, M_J, L, M_L, S, M_S. Ἐμεῖς ὅμως λόγω μονοηλεκτρονικοῦ συστήματος θά διατηρήσουμε τά μικρά γράμματα στούς <u>κβαντικούς</u> ἀριθμούς, δηλ. $j, m_j, \ell, m_\ell, s, m_s$. Ἡ (φαινομένη) ἀσυνέπεια αἴρεται ἀμέσως σέ πολυηλεκτρονικά συστήματα. Ὁ λόγος πού χρησιμοποιοῦμε δύο εἰδῶν σύμβολα $\hat{\vec{J}}, \hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}}$ καί j, m_j, κ.τ.λ. εἶναι διότι τά

πρῶτα μεταφέρονται μὲ γενικότερη σημασία στοὺς "φασματικοὺς ὅρους" (Terms) ἐνῶ ἡ χρήση τῶν δεικτῶν μᾶς ὑπενθυμίζει (καὶ διακρίνει) τὸ μονοηλεκτρονικὸ σύστημα.
Ἀπὸ τὶς ἐξ. (7) καὶ σύμφωνα μὲ αὐτὰ ποὺ ἤδη ἔχουμε ἀναφέρει περὶ στροφορμῆς (σ. 178) οἱ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ συνδέονται μὲ τὶς σχέσεις

$$j = l+s,\ l+s-1,\ l+s-2, \ldots |l-s|$$
κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς (8)
$$m_j = m_l + m_s$$
προβολὴ τοῦ ὁλικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ j

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ μονοηλεκτρονικοῦ συστήματος ὁδηγεῖ

$$j = l+s = l+1/2, \quad l+1/2-1 = l-1/2 = |l-s|$$

καὶ ἡ σειρὰ j τερματίζεται. Τώρα, οἱ συναρτήσεις $|nlsm_lm_s\rangle$ εἶναι ἐκφρασμένες (ἀναφερόμαστε βέβαια στὴν $\mathcal{H}_0$) ὡς πρὸς τοὺς κβαντικοὺς ἀριθμοὺς m_l καὶ m_s καὶ μποροῦμε, ἐὰν θέλουμε, νὰ πάρουμε γραμμικοὺς συνδυασμοὺς τοῦ τύπου

$$|nlsjm_j\rangle = \sum_{m_s}\sum_{m_l} |nlsm_lm_s\rangle\langle nlsm_lm_s|nlsjm_j\rangle \tag{9}$$

ὅπου οἱ συντελεστὲς $\langle nlsm_lm_s|nlsjm_j\rangle$ εἶναι γνωστοὶ ὡς οἱ συντελεστὲς Wigner (σ. 178). Παρατηρεῖστε τὴν διαφορὰ τῶν συμβόλων $|nlsm_lm_s\rangle$ καὶ $|nlsjm_j\rangle$. Τὸ πρῶτο ἀναφέρεται στὸ σύνολο τῶν συναρτήσεων ὅπου οἱ στροφορμὲς (ἐδῶ τύπου l καὶ s) εἶναι <u>ἀσύζευκτες</u> ἐνῶ τὸ δεύτερο ἔχουν συζευχθεῖ (σ. 178). Ἂς τὸ ποῦμε μὲ διαφορετικὸ τρόπο· αὐτὸ σημαίνει ὅτι στὴν μὴ συζευγμένη εἰκόνα $|nlsm_lm_s\rangle$ οἱ ἰδιοσυναρτήσεις ἱκανοποιοῦν τὶς σχέσεις $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$

καί $\hat{S}_z$ (ἐξ. (6), ἀπενθυμίζομε καί πάλι ὅτι ἐδῶ $\hat{L}^2 \to \hat{l}^2$, $\hat{S}^2 \to \hat{s}^2$, $\hat{L}_z \to \hat{l}_z$ καί $\hat{S}_z \to \hat{s}_z$), ἐνῶ στήν συζευγμένη εἰκόνα οἱ ἀντίστοιχες τῶν ἐξ. (6) εἶναι οἱ ἐξ. (10)

$$\left.\begin{aligned}
\hat{L}^2|nlsjm_j\rangle &= j(j+1)\hbar^2|nlsjm_j\rangle \\
\hat{S}^2|nlsjm_j\rangle &= \tfrac{3}{4}\hbar^2|nlsjm_j\rangle \\
\hat{J}^2|nlsjm_j\rangle &= \underbrace{j(j+1)}_{\text{σχεσ. (8)}}\hbar^2|nlsjm_j\rangle \\
\hat{J}_z|nlsjm_j\rangle &= \underbrace{m_j}_{\text{σχεσ. (8)}}\hbar|nlsjm_j\rangle
\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

καί οἱ μέν καί οἱ δέ ἀπεικονίσεις $|nlsm_lm_s\rangle$, $|nlsjm_j\rangle$ εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τῆς $\hat{H}_0$ μέ ἰδιοτιμή τήν $E_n^{(0)}$. Καταλαβαίνουμε ὅτι οἱ συναρτήσεις $|nlsjm_j\rangle$ δέν εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τῶν $\hat{L}_z$ καί $\hat{S}_z$. Τώρα ἡ Χαμιλτωνιανή (2), $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}$ (ὅπως θά φανεῖ ἀπό τήν μορφή τῆς $\hat{H}_{SO}$) δέν μετατίθεται μέ τούς $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$ ἀλλά μέ τούς $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ καί μέ τούς ~~$\hat{J}^2$~~ $\hat{J}^2$ καί $\hat{J}_z$ δηλ. τῆς συζευγμένης περιγραφῆς. Αὐτό θά τό δείξουμε μέ σαφήνεια μόλις δώσουμε τήν ἀλγεβρική (κλασική) ἔκφραση τοῦ ὅρου $\hat{H}_{SO}$.

Στίς (ἀσύζευκτες) ἀπεικονίσεις $|nlsm_lm_s\rangle$ χρησιμοποιοῦμε τήν ὀνοματολογία s, p, d, f,... ὅταν $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ ἀντιστοίχως (βλ. σ. 79) μέ τόν κβαντικό ἀριθμό m_l ὡς δείκτη κάτω δεξιά π.χ. ἐάν $l=1$

$$|nl_{m_l}m_s\rangle \Rightarrow |np_{-1}\underbrace{\alpha}_{m_s=1/2}\rangle \quad (= np_1\alpha) \qquad (11)$$

(πολλές φορές ὁ κύριος κβαντικός ἀριθμός n παραλείπεται)
Στήν συζευγμένη ἀπεικόνιση οἱ συναρτήσεις $|nlsjm_j\rangle$ ὀνομάζονται <u>ὅροι</u> (terms). Στήν φασματοσκοπία καί ἐν γένει

στήν κβαντική χημεία οἱ ὅροι (terms) κατέχουν αἰσθητή ὑπολογιστική (καί ἀπολογιστική) θέση. Ἐδῶ χρησιμοποιοῦμε τά σύμβολα S, P, D, F, G, ... τά ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν στούς κβαντικούς ἀριθμούς τροχιακῆς στροφορμῆς $l=0,1,2,3,4,\ldots$ (ὑπενθυμίζουμε καί πάλι, στά πολυηλεκτρονικά ἄτομα ὁ κβαντικός ἀριθμός l ἀποκαθίσταται μέ τόν κβαντικό ἀριθμό L τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς καί ἀντίστοιχα τά S, P, D, F, G, ... ἀντιστοιχοῦν στίς τιμές $L=0,1,2,3,4,\ldots$. Στήν προκειμένη περίπτωση τό L συμπίπτει μέ τό l διότι ὑπάρχει ἕνα μόνο ἠλεκτρόνιο). Στούς ὅρους S, P, D, F, κ.τ.λ. τό (ὁλικό) spin ἀντιπροσωπεύεται ὡς "πολλαπλότης", δηλ. $2S+1$ καί γράφεται ὡς δείκτης ἄνω ἀριστερά. Ὁ κβαντικός ἀριθμός j τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς (J, στά πολυηλεκτρονικά) γράφεται ὡς δείκτης κάτω δεξιά, ὅπου δέ χρειάζεται ὁ κβαντικός ἀριθμός m_j τῆς προβολῆς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς (M_J στά πολυηλεκτρονικά) γράφεται ξεχωριστά. Δηλ. τό γενικό σύμβολο τῶν ὅρων εἶναι $|n\,{}^{2S+1}L_J\ -M_J\rangle$. Ἐπί παραδείγματι γιά $l(L)=2$ καί $s=1/2$, δηλ. $2S+1=2$ γράφουμε $n\,{}^2D_{3/2}$.

Ὁμολογουμένως ὑπάρχει κάποιο "μπλέξιμο" μέ τά γράμματα s, S λόγω (παραδοσιακῆς) πλέον πολυχρησίας τους. Τό γράμμα s ἀναφέρεται στόν κβαντικό ἀριθμό τοῦ spin, ἀλλά καί στήν κατάσταση $l=0$. Μέ τόν ἴδιο τρόπο τό ἀντίστοιχο κεφαλαῖο γράμμα S ἀναφέρεται στόν ὁλικό κβαντικό ἀριθμό τοῦ spin (στά πολυηλεκτρονικά συστήματα), ἀλλά ἐπίσης συμβολίζει τήν κατάσταση $L=0$ (στά πολυηλεκτρονικά). Π.χ. τό σύμβολο ${}^3S$ σημαίνει $L=0$ ὡς πρός τήν τροχιακή στροφορμή καί $2S+1=3 \Rightarrow S=1$ (κλπ) Μέ λίγη προσοχή ὁ κίνδυνος αἴρεται. Ἀκόμη μία διευκρίνιση: Χρησιμοποιῶντας τό μονοηλεκτρονικό σύστημα, σέ ὅλα τά σύμβολα $|\ \rangle$ γιά λόγους πληρότητος ὑπάρχει καί ὁ κύριος κβαντικός ἀριθμός n. Αὐτό ὅπως γνωρίζουμε σημαίνει ὅτι ἡ κατάσταση $|\ \rangle$

εἶναι ἡ ἀποκατάσταση τῆς $\hat{H}_0$. Αὐτό δέν ἰσχύει στά πολυηλεκτρονικά συστήματα (ἄτομα ἤ μόρια), δέν ὑπάρχει δηλ. κύριος κβαντικός ἀριθμός n ἤ κάτι ἀνάλογο, μέ τήν σημασία πού ὑπάρχει στό μονοηλεκτρονικό σύστημα.

Θά ὑπολογίσουμε τώρα τόν ὅρο $\hat{H}_{SO}$. Ὅπως ἤδη ἔχουμε ἀναφέρει ἡ ἀλληλεπίδρασις SO ὀφείλεται στό πεδίο Coulomb τοῦ πυρῆνος καί τό spin τοῦ ἠλεκτρονίου. Μποροῦμε νά θεωρήσουμε τό ἠλεκτρόνιο ἀκίνητο καί τόν πυρῆνα φορτίου $+Ze$ νά κινεῖται γύρω ἀπό τό ἠλεκτρόνιο μέ ταχύτητα $\vec{v}$. Τό δημιουργούμενο μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ δίνεται ἀπό

$$\vec{B} = (\vec{E} \times \vec{v})/c \tag{12}$$

ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός καί $\vec{E}$ τό ἠλεκτρικό πεδίο λόγω πυρῆνος. Ἐάν ϕ εἶναι τό δυναμικό λόγω πυρῆνος (ἡ ἐνέργεια δηλ. ἡ δυναμική θά εἶναι $\phi \times q$ ὅπου q φορτίο) τότε ὡς γνωστόν

$$\vec{E} = -\nabla\phi \quad \text{καί ἐάν} \quad \phi = \phi(r) \quad \text{δηλ.}$$

κεντρικό δυναμικό $\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\phi}{dr}$, ἄρα

$$\vec{B} = -\nabla\phi \times \vec{v}/c = -\frac{d\phi}{dr}\frac{\vec{r}}{r} \times \frac{\vec{p}}{mc} = -\frac{1}{mc}\frac{d\phi}{dr}\frac{1}{r}\vec{L} \tag{13}$$

ὅπου $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ἡ τροχιακή στροφορμή. Ξαναγράφουμε τήν (13) μέ μορφή τελεστοῦ καί μετρᾶμε τήν $\hat{L}$ σέ μονάδες $\hbar$, ἄρα

$$\hat{\vec{B}} = -\frac{1}{mc}\frac{d\phi}{dr}\frac{1}{r}\hat{\vec{L}}\hbar . \tag{13'}$$

Ἡ μαγνητική ἀλληλεπίδρασις, κλασσικῶς, εἶναι $E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$. Ἡ διπολική ροπή $\vec{\mu}$ τοῦ ἠλεκτρονίου ἰσοῦται μέ (σ. 158)

$$\vec{\mu} = -g_e \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\vec{S}} = -\frac{e\hbar}{mc}\hat{\vec{S}}\,,\quad \text{διότι } g_e = 2$$

Άρα, και σύμφωνα με την κλασσική έκφραση αλληλεπιδράσεως μαγνητικού διπόλου - μαγνητικού πεδίου

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mu\alpha\gamma\nu} = -\hat{\vec{\mu}}\cdot\vec{B} = -\frac{e\hbar^2}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} \tag{14}$$

Όμως, στην μαγνητική αλληλεπίδραση (14) πρέπει να προστεθή ένας καθαρώς κινηματικός όρος, ο οποίος καλείται όρος Thomas και ο οποίος έχει ακριβώς την ίδια συναρτησιακή μορφή με την (14):

$$\hat{\mathcal{H}}_{Thomas} = +\frac{e\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} \tag{15}$$

Η συνολική αλληλεπίδρασις SO, $\mathcal{H}_{SO}$, είναι το άθροισμα των (14) και (15) δηλ.

$$\underline{\underline{\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \frac{-e\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr}\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} = \xi(r)\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}}} \tag{16}$$

όπου

$$\xi(r) = \frac{-e\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi}{dr} \tag{17}$$

Στην περίπτωση υδρογονοειδούς συστήματος πυρήνος $+Ze$, έχουμε

$$\Phi = \frac{+Ze}{r} \Rightarrow \frac{d\Phi}{dr} = \frac{-Ze}{r^2}\,,\ \text{άρα}$$

$$\xi(r) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3} \tag{17'}$$

Η εξ. (2), εξίσωσις Schrödinger μονοηλεκτρονικού συστήματος με spin, λόγω της (16) γράφεται

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \xi(r)\,\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}\right)\Psi = E\Psi, \qquad (18)$$

ὅπως ἤδη ἔχουμε ἀναφέρει ἡ ἀλληλεπίδραση SO θὰ θεωρηθῇ ὡς διαταραχή. Ἡ ἐξ. (18) δὲν εἶναι ἱκανή, δὲν εἶναι πλήρως σχετικιστική, ὥστε νὰ ἀποδώσῃ τὶς ἀκριβεῖς τιμὲς τῆς λεπτῆς ὑφῆς στὶς ἐνεργειακὲς στάθμες τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου. Ὅμως, ἡ (18) εἶναι χρήσιμη στὴν κατανόηση καὶ τὸν ρόλο τοῦ spin στὰ πολυηλεκτρονιακὰ συστήματα.
Ἡ Χαμιλτωνιανὴ $\hat{H}_0$, ἐξ. (1), ἔχει ἐκφυλισμένες ἰδιοτιμές, ἄρα ἡ πρώτης τάξεως διόρθωση $E_n^{(1)}$ στὴν ἐνέργεια πρέπει νὰ γίνῃ χρησιμοποιῶντας τὴν ὁρίζουσα (σεκουλική - secular)

$$\left|H_{ij}^{SO} - E_n^{(1)}\delta_{ij}\right| = 0 \qquad (19)$$

ὅπου

$$H_{ij}^{SO} = \left\langle \Psi_{mi}^{(0)} \middle| \hat{H}_{SO} \middle| \Psi_{mj}^{(0)} \right\rangle \qquad (20)$$

μὲ $\{\Psi_{mi}^{(0)}\}_i$ ἐκφυλισμένες ἰδιοσυναρτήσεις τῆς $\hat{H}_0$. Ὑπενθυμίζουμε ὅτι ἀκριβῶς λόγω τοῦ ἐκφυλισμοῦ τῶν συναρτήσεων $\Psi_{mi}^{(0)}$, γραμμικὸς συνδυασμὸς ἀποτελεῖ καὶ πάλιν λύση τῆς ἀδιατάρακτου ἐξ. Schrödinger. Ἤδη ἔχουμε ἀναφέρει ὅτι

$$[\hat{H}_0, \hat{L}^2] = [\hat{H}_0, \hat{S}^2] = [\hat{H}_0, \hat{J}^2] = [\hat{H}_0, \hat{L}_\kappa] = [\hat{H}_0, \hat{S}_\kappa] = [\hat{H}_0, \hat{J}_\kappa]$$

$$= 0 \qquad (21)$$

$\kappa = x, y, z$. Ἐπίσης οἱ μεταθέτες

$$[\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}, \hat{L}^2] = [\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}, S^2] = [\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}, \hat{J}^2] = [\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}, \hat{J}_z] = 0, \qquad (22)$$

εἶναι προφανεῖς, π.χ.

$$[\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}, \hat{L}^2] = [\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z, \hat{L}^2] = [\hat{L}_x\hat{S}_x, \hat{L}^2] +$$

$$+ [\hat L_y \hat S_y, \hat L^2] + [\hat L_z \hat S_z, \hat L^2] = \underbrace{[\hat L_x, \hat L^2]}_{=0}\hat S_x + \cdots \quad = 0.$$

Μέ τόν ἴδιο τρόπο ἀποδεικνύονται καί οἱ ὑπόλοιποι τῶν μεταθετῶν τῆς (22). Ὅμως

$$[\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S}, \hat L_z] = [\hat L_x \hat S_x, \hat L_z] + [\hat L_y \hat S_y, \hat L_z] + \underbrace{[\hat L_z \hat S_z, \hat L_z]}_{=0}$$

$$= [\hat L_x, \hat L_z]\hat S_x + [\hat L_y, \hat L_z]\hat S_y$$

$$= -i\hbar \hat L_y \hat S_x + i\hbar \hat L_x \hat S_y = i\hbar(\hat L_x \hat S_y + \hat L_y \hat S_x) \neq 0 .$$

Ὁμοίως $[\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S}, \hat S_z] \neq 0$

Οἱ συναρτήσεις τίς ὁποίες μποροῦμε νά χρησιμοποιήσουμε στήν (19) εἶναι εἴτε οἱ $|nlsm_l m_s\rangle$ εἴτε οἱ $|nlsjm_j\rangle$· καί οἱ δύο ἀπεικονίσεις εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τῆς $\hat H_0$. Ὅμως λόγω τῶν μεταθετῶν (21) καί (22) μόνον ἡ "συζευγμένη" ἀπεικόνιση $|nlsjm_j\rangle$ εἶναι δυνατόν νά εἶναι σύγχρονος ἰδιοσυναρτήσεις τῶν $\hat L^2, \hat S^2, \hat J^2, \hat J_z$ καί $\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S}$. Ἐπιλέγουμε λοιπόν τήν συζευγμένη ἀπεικόνιση γιά τόν ὑπολογισμό τῶν μητροστοιχείων (20).

Ἔχουμε $\hat{\vec J} = \hat{\vec L} + \hat{\vec S} \rightarrow \hat J^2 = \hat L^2 + \hat S^2 + 2\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S}$ ἤ

$$\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S} = \frac{1}{2}\left(\hat J^2 - \hat L^2 - \hat S^2\right) \qquad (23)$$

Ἄρα

$$\langle nl's\,j'm_j'|\hat{\vec L}\cdot\hat{\vec S}|nlsjm_j\rangle = \frac{1}{2}\langle nl's\,j'm_j'|\hat J^2 - \hat L^2 - \hat S^2|nls\,jm_j\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle nl's\,j'm_j'|\hat J^2|nlsjm_j\rangle + \frac{1}{2}\langle nl's\,j'm_j'|-\hat L^2|nlsjm_j\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}\langle nl's\,j'm_j'|-\hat S^2|nlsjm_j\rangle$$

$$\langle n l' s j' m_j' | \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} | n l s j m_j \rangle = \tfrac{1}{2} j(j+1) \langle n l' s j' m_j' | n l s j m_j \rangle$$

$$- \tfrac{1}{2} l(l+1) \langle n l' s j' m_j' | n l s j m_j \rangle - s(s+1) \langle n l' s j' m_j' | n l s j m_j \rangle$$

$$= \tfrac{1}{2} \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m_j'} \qquad (24)$$

Από την (24) είναι προφανές ότι η χαμιλτωνιανή $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ είναι διαγώνιος ως προς την αναπαράσταση $|nlsjm_j\rangle$. Προς υπολογισμόν των στοιχείων (20) χρειάζεται και η αναμενόμενη τιμή της κατανομής $\mathcal{J}(r)$, εξ. (17')

$$\langle \mathcal{J}(r) \rangle = \langle n l s j m_j | \mathcal{J}(r) | n l s j m_j \rangle = \langle n l | \mathcal{J}(r) | n l \rangle$$

$$= \int_0^\infty r^2 dr\, R_{nl}^2(r) \frac{Z e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} = \frac{Z e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \qquad (25)$$

Από την σ. 14 έχουμε την τιμή $\langle 1/r^3 \rangle$:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3 (l+1)(l+1/2) l}, \text{ άρα}$$

$$\langle \mathcal{J}(r) \rangle = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2 a_0^3} \times \frac{1}{n^3 (l+1)(l+1/2) l} \qquad (26)$$

Συνδυασμός των (16), (17'), (24) και (26) μας δίνει

$$E^{(1)} \equiv E_{SO} = \langle n l s j m_j | \mathcal{J}(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} | n l s j m_j \rangle$$

$$= \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4 m^2 c^2 a_0^3} \times \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{n^3 (l+1)(l+1/2) l} \qquad (27)$$

Γνωρίζουμε ὅτι $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m}$ ἡ ἀκτίνα τοῦ Bohr καί $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ ἡ σταθερά (ἀδιάστατος $\sim 1/137$, βλ. σ. 141, ἐξ. (75)) λεπτῆς ὑφῆς. Ἄρα

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha(mc)}$$ καί ὁ σταθερός ὅρος τῆς (27) γράφεται

$$\frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4(mc)^2 a_0^2 a_0} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4(mc)^2 \frac{\hbar^2}{\alpha^2 (mc)^2} a_0} = \frac{Z^4 e^2 \alpha^2}{4\, a_0} = \frac{Z^4 \alpha^2}{4}\left(\frac{e^2}{a_0}\right) \qquad (28)$$

Ὅμως $\frac{e^2}{a_0}$ εἶναι τό διπλάσιο τῆς ἐνέργειας ιονισμοῦ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ἤ σέ ἀτομικές μονάδες (au) $\frac{e^2}{a_0} \equiv 1$ hartree. Ἄρα ἡ (27) σέ μονάδες hartree γράφεται

$$E_{SO} = \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{4\, l(l+1)(l+1/2)} \text{ hartree.} \qquad (29)$$

(Ὑπενθυμίζουμε ὅτι

1 hartree = 27.21070 eV = 627.51 kcal mol^{-1}
1 eV = 23.061 kcal mol^{-1} = 8065.5 cm^{-1}
1 kcal mol^{-1} = 349.76 cm^{-1})

Ἡ σχέσις (29) (ἡ (27)) δέν "δουλεύει" ὅταν $l=0$ καί $s=1/2$· τότε $j=1/2$ καί ἡ E_{SO} γίνεται 0/0 δηλ. ἀπροσδιόριστος. Ἡ δυσκολία προέρχεται ἀπό τόν ὅρο $\langle 1/r^3 \rangle$ ὁ ὁποῖος γίνεται παθολογικός γιά $l=0$, ἐξ. (26). Ἡ βαθύτερη αἰτία εἶναι ὅτι ἐνῶ τό δυναμικό Coulomb $\to \infty$ τοῦ $r \to 0$ ἡ συνάρτησις γιά $l=0$ εἶναι πεπερασμένη στήν ἀρχή τῶν ἀξόνων. Ἐν πάσῃ περιπτώσει αὐστηρότερη ἀντιμετώπιση τοῦ $\langle 1/r^3 \rangle$ ἀποβλέπομε ὅτι ὁ ὅρος αὐτός εἶναι πεπερασμένος στήν περίπτωση $l=0$ καί ἐπομένως $\underline{E_{SO}=0}$ στίς καταστάσεις s $(l=0)$. Ἐπειδή $j=l+1/2,\ l-1/2$ ἡ ἔκφραση (29) μπορεῖ νά γραφῆ ὡς συνάρτηση μόνον τοῦ l, $l\neq 0$

(i) $j=l+1/2$

$$E_{SO}=E_{l+1/2}=\frac{Z^4\alpha^2}{n^3}\,\frac{l}{4l(l+1)(l+1/2)}\ \text{hartree}$$

(ii) $j=l-1/2$

$$E_{SO}=E_{l-1/2}=\frac{Z^4\alpha^2}{n^3}\,\frac{-(l+1)}{4l(l+1)(l+1/2)}\ \text{hartree} \qquad (30)$$

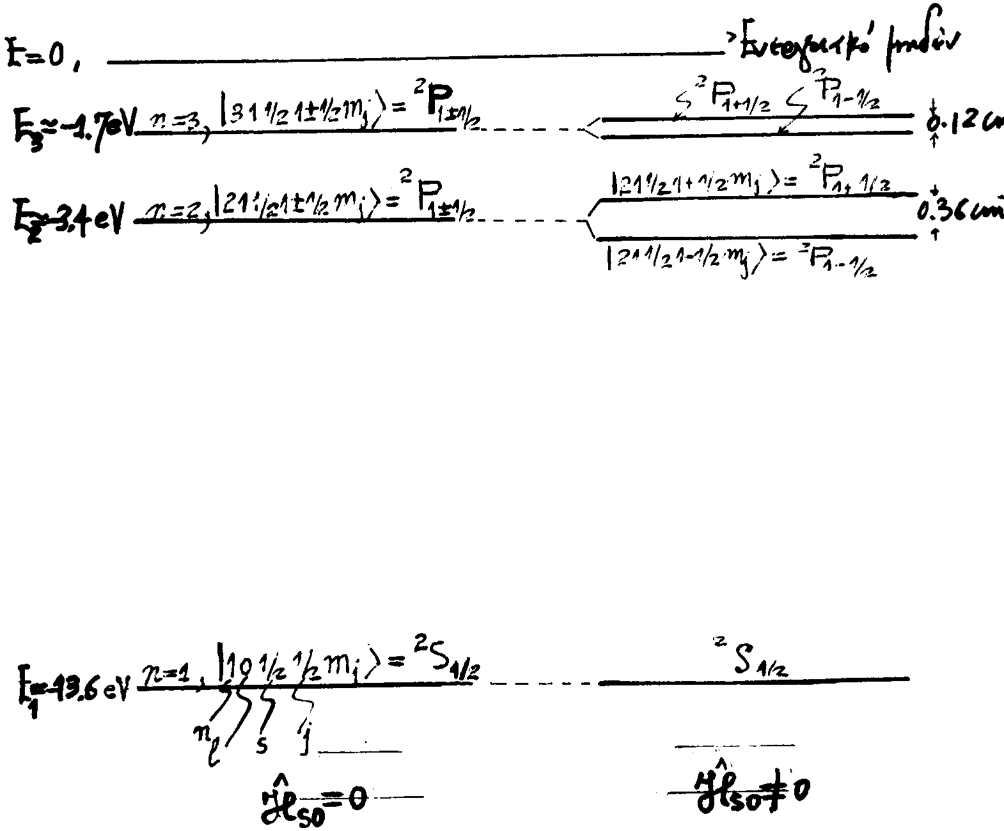
$$\Delta E_{SO}\equiv E_{l+1/2}-E_{l-1/2}=\frac{Z^4\alpha^2}{n^3}\,\frac{\cancel{2l+1}}{{}_2\cancel{4}l(l+1)\cancel{(2l+1)}/\cancel{2}}\ \text{hartree, ή}$$

$$\underline{\underline{\Delta E_{SO}=\frac{Z^4\alpha^2}{n^3}\,\frac{1}{2l(l+1)}\ \text{hartree}}} \qquad (31)$$

Στήν περίπτωση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου $Z=1$. Θεωροῦμε τήν περίπτωση καταστάσεως P, $l=1$ ἐνῶ τό n μπορεῖ νά παίρνει τιμές $\neq 1$, $n=2,3,4,\dots$. Γράφομε

$$\Delta E_{SO}=\frac{1^4\times(1/137.036)^2}{n^3}\,\frac{1}{2\cdot 1(1+1)}\times 27.211\times 8065.5\ \text{cm}^{-1}$$

Ἡ τελευταία σχέση μᾶς δίνει σέ cm^{-1} τόν διαχωρισμό τῶν καταστάσεων P σέ cm^{-1} στήν περίπτωση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου λόγω SO συζεύξεως. Γιά $n=2, 3$ καί 4 ἔχομε $\Delta E_{SO} = 0.36,\ 0.12$ καί $0.044\ \text{cm}^{-1}$ ἀντιστοίχως. Οἱ μικρές τιμές ΔE_{SO} δικαιολογοῦν (ἐκ τῶν ὑστέρων) τήν ἐφαρμογή θεωρίας διαταράξεως, ἐάν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἐνεργειακές καταστάσεις στό άτομο τοῦ υδρογόνου, οἱ ὁποῖες διαφέρουν ως πρός τόν κύριο κβαντικό ἀριθμό n, ἀπέχουν ἐνεργειακῶς μεταξύ τους $\sim 1\ eV \sim 10^4\ cm^{-1}$. Διαγραμματικῶς γιά $n = 2, 3$ καί [illegible] ἔχουμε:



Στό ανωτέρω διάγραμμα ὁ διαχωρισμός τῶν καταστάσεων ${}^2P_{1\pm1/2}$ λόγω τῆς συζεύξεως SO δέν ἀπεικονίζεται ὑπό κλίμακα ως πρός τῆς διαφορές ἐνεργείας E_2-E_1 ἤ E_3-E_2 · οἱ τελευταῖες εἶναι τῆς τάξεως τῶν $10^4\ cm^{-1}$. Παρατηροῦμε ὅτι ἡ σύζευξις SO δέν αἴρ[ει] τόν ἐκφυλισμό ως πρός m_j. Ἐπίσης θά πρέπει νά παρατ[ηρήσουμε] ... μένουμε τήν ἐξάρτηση τῆς E_{SO} (ἤ ΔE_{SO}) ως πρός Z^4, [illegible] οἱ μικρές τιμές στό προηγούμενο παράδειγμα ἐξηγοῦνται ἀναλόγως [illegible] τιμή $Z=1$ τοῦ ἀτόμου τοῦ Ὑδρογόνου. Στά ἀλκαλιμέταλλα Li, Na, K, Rb, Cs τά ὁποῖα μποροῦν ὡς ὑδρογονοειδῆ συστήματα μέ $Z = Z_{ενεργό} \equiv Z^* = Z - \sigma$, ὅπου σ σταθερά προασπίσεως λόγω τῶν "ἐσωτερικῶν" ἠλεκτρονίων (2, 10, 18, 36 καί 54 ἀντιστοίχως), ἡ διάσπαση $\Delta E_{SO} \equiv E_{^2P_{3/2}} - E_{^2P_{1/2}}$ ἰσοῦται μέ

$$0.3\,(\mathrm{Li}),\ 17.2\,(\mathrm{Na}),\ 57.7\,(\mathrm{K}),\ 237.6\,(\mathrm{Rb}),\ 554.1\,(\mathrm{Cs})\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Τώρα, ἀπό τήν σχέση (24) βρίσκουμε ὅτι τό μητροστοιχεῖο $\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$ μηδενίζεται ἐκτός καί

$$\Delta j = \Delta l = 0 \quad \text{καί} \quad \Delta m_j = \Delta(m_l + m_s) = 0 \qquad (32)$$

Οἱ σχέσεις (32) ἀποτελοῦν καί τούς κανόνες ἐπιλογῆς τῆς συζεύξεως SO. Ὑπάρχουν κανόνες ἐπιλογῆς μεταξύ τῶν ἐπί μέρους m ἀριθμῶν, δηλ. τῶν m_l καί m_s. Γιά ν' ἀπαντήσουμε στήν ἐρώτηση αὐτή θά πρέπει νά ὑπολογίσουμε τό μητροστοιχεῖο $\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$ ὡς πρός τήν ἀσύζευκτο ἀπεικόνιση $|nlsm_lm_s\rangle$. Ἐκφράζουμε τόν τελεστή $\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$ ὡς πρός τούς τελεστές μετατοπίσεως $\hat{L}^+$, $\hat{L}^-$ καί $\hat{S}^+$, $\hat{S}^-$. Ἔχουμε γενικῶς

$$\hat{J}_x = 1/2\left(\hat{J}^+ + \hat{J}^-\right)$$

καί

$$\hat{J}_y = \frac{1}{2i}\left(\hat{J}^+ - \hat{J}^-\right), \quad \text{ἄρα}$$

$$\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}} = 1/2\left(\hat{L}^+\hat{S}^- + \hat{L}^-\hat{S}^+\right) + \hat{L}_z\hat{S}_z$$

$$\langle nlsm_l'm_s'|\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}|nlsm_lm_s\rangle = \langle nlsm_l'm_s'|\,1/2\left(\hat{L}^+\hat{S}^- + \hat{L}^-\hat{S}^+\right) + \hat{L}_z\hat{S}_z\,|nlsm_lm_s\rangle$$

Ἀπό τήν τελευταία καί χρησιμοποιώντας τίς ἰδιότητες τῶν τελεστῶν $\hat{J}^+$ καί $\hat{J}^-$ (6.155, ἐξ. (31) ἤ (31α)), καθώς καί ὅτι ή $|nlsm_l m_s\rangle$ ἐνὴ ἰδιοκατάστασις τοῦ $\hat{L}_z \hat{S}_z$, προκύπτει ἀμέσως ὅτι $\langle \,|\, \hat{L}\cdot\hat{S} \,|\, \rangle \neq 0$ μόνον ὅταν

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad , \quad \Delta m_s = 0, \pm 1 \qquad (33)$$

Οἱ κανόνες ἐπιλογῆς (33) σέ συνδυασμό μέ τούς (32) μᾶς λέγε ὅτι, ἐάν ὁ κβαντικός ἀριθμός, π.χ. m_l αὐξηθεῖ κατά μία μονάδα ($\Delta m_l = +1$) ὁ m_s πρέπει νά ἐλαττωθῇ κατά μία μονάδα, διότι $\Delta(m_l + m_s) = 0$.