Dans l'atome libre, on connaît deux manières de traiter le couplage spin-orbite (Condon et al., 1959) :

(1) Dans le cas d'un faible couplage spin-orbite, le moment orbital $\vec{L}$ et le moment de spin $\vec{S}$ de l'atome sont respectivement obtenus en additionnant les moments orbitaux $\vec{\ell}_i$ et les moments de spin $\vec{s}_i$ de chaque électron :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (43)$$

L'interaction de couplage spin-orbite peut alors s'écrire :

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (44)$$

et en couplant $\vec{L}$ et $\vec{S}$ on obtient des états de J et J_z donnés (avec $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Ce cas appelé couplage L S est valable quand les effets relativistes sont faibles, ce qui correspond aux atomes légers.

(2) Dans le cas d'un fort couplage spin-orbite, le couplage L S n'est plus valable. Il faut coupler les $\vec{\ell}_i$ et $\vec{s}_i$ de chaque électron : j_i et j_{iz} sont de bons nombres quantiques ; on peut alors additionner les moments angulaires de chaque électron pour donner le moment angulaire total $\vec{J}$ de l'atome :

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad \vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i \quad (45)$$

Ce mécanisme, appelé le couplage jj est valable pour les métaux lourds. En pratique, on trouve des formes variées de couplage intermédiaire entre les couplages L S et jj pour les niveaux d'énergie des métaux lourds.

Nous étudions maintenant le modèle d'état lié virtuel avec couplage spin-orbite, en ajoutant le terme (42) dans l'Hamiltonien d'Anderson (6) décrivant une impureté localisée dans une mer d'électrons de conduction. Les méthodes utilisant l'approximation de Hartree-Fock sont approchées, car on ne sait pas décrire une impureté dans un formalisme exact : une telle description peut permettre de définir L_z , S_z ou J_z mais non L, S ou J. Ces difficultés sont inhérentes à l'approximation de Hartree-Fock elle-même et ne peuvent être résolues dans ce cadre.