

## Atomi a multi elettroni

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Già con l'atomo di Elio l'interazione e-e non poteva essere trattata in termini perturbativi perchè molto grande.

Nel caso di atomi a multi elettroni questa approssimazione è ancora peggiore.

Ci sono  $Z(Z-1)/2$  termini di interazione  $(\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}})$  mentre solo  $Z$  interazioni con il nucleo.

L'approccio è quello di includere l'effetto principale degli elettroni nell' $H$  con simmetria centrale, consideriamo ancora che i singoli elettroni si muovano in un potenziale centrale dovuto all'attrazione del nucleo ed alla repulsione degli altri elettroni.

L'idea è quella di dividere l'Hamiltoniana in modo da raccogliere «*gran parte*» dell'interazione e-e in un potenziale centrale e da «*ridurre quello che avanza*» in modo che sia piccolo:  $H = H_c + \tilde{H}'$

$$\text{Con } H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i) \quad \text{e} \quad V(\mathbf{r}_i) = \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)}_{\text{Raccoglie il potenziale centrale nucleare e la componente centrale derivante dalla repulsione coulombiana}}$$

Raccoglie il potenziale centrale nucleare e la componente centrale derivante dalla repulsione coulombiana

$$\tilde{H}' = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)}_{\text{Il termine che resta è piccolo e può essere trattato perturbativamente}} \ll \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Il termine che resta è piccolo e può essere trattato perturbativamente

## Atomi a multi elettroni: come costruisco un potenziale ufficiale

Consideriamo che l'effetto principale di un elettrone sia di schermare la carica nucleare

$$V(r) = - \frac{(Z - S(r))e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{Z_{\text{eff}}(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Con un elettrone lontano dal nucleo ( $r \rightarrow \infty$ ):

$$V(r \rightarrow \infty) = - \frac{(Z - (N - 1))e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

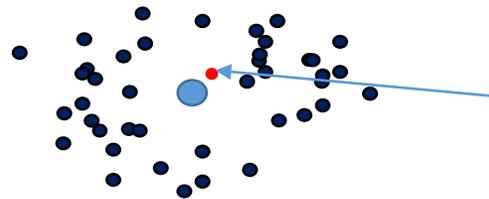


Carica di sonda (vede il potenziale di una carica centrale con carica totale)

Nota: Per atomi neutri  
 $V(r \rightarrow \infty) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Con un elettrone vicino al nucleo ( $r \rightarrow 0$ ):

$$V(r \rightarrow 0) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Carica di sonda (vede il potenziale di una carica centrale con carica totale: lo schermaggio è nullo)

Approccio di Calcolo **Autoconsistente**:

Potenziale di prova  $\rightarrow$  Autofunzioni e dist. di carica  $\rightarrow$  Potenziale corretto  $\rightarrow$  autofunzioni e dist. Di carica....

Condizione di autoconsistenza è quella che il potenziale generato dalla distribuzione di carica è genera autofunzioni che generano il potenziale di partenza.

Vediamo la struttura dei livelli che è indipendente dalla forma dettagliata del potenziale (statico)

Consideriamo l'Hamiltoniana separabile: Ogni elettrone si muove nel potenziale prodotto dagli altri elettroni ( $V(r)$ )

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\ell m}(\mathbf{r}) = E_{n\ell} u_{n\ell m}(\mathbf{r})$$

Dove le autofunzioni hanno la forma:

$$u_{n\ell m}(\mathbf{r}) = F_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

E quindi con  $n=1,2,\dots$ ;  $\ell=0,1,\dots,n-1$ ;  $m=-\ell,\dots,\ell$ ;

Nota: il potenziale  $V(r)$  non è  $1/r \rightarrow$  le energie dipenderanno da  $\ell$

Possiamo introdurre lo spin degli elettroni moltiplicando per gli orbitali di spin:  $u_{n\ell m m_s}(\mathbf{q}) = u_{n\ell m}(\mathbf{r}) \chi_{1/2, m_s}$

Indicando con  $\alpha, \beta, \chi$ , l'insieme dei numeri quantici (spaziali e di spin), la funzione d'onda a  $N$  particelle sarà la funzione d'onda antisimmetrizzata per lo scambio delle funzioni d'onda a singola particella è scritta con il det. Di Slater:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha}(q_1) & u_{\beta}(q_1) & \dots & u_{\nu}(q_1) \\ u_{\alpha}(q_2) & u_{\beta}(q_2) & \dots & u_{\nu}(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha}(q_N) & u_{\beta}(q_N) & \dots & u_{\nu}(q_N) \end{vmatrix}$$

L'energia di queste autofunzioni è:

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i}$$

L'energia totale dipende dalla configurazione elettronica, i.e. Da come sono distribuiti gli N elettroni rispetto ai numeri quantici  $n$  ed  $\ell$

La struttura dell'atomo è costituita da una serie di Shell concentriche di densità elettronica, ciascuna costituita di tutti i  $2n^2$  orbitali corrispondenti ad un certo valore di  $n$ .

Ogni shell  $n$  è suddivisa in  $n$  subshell, ognuna delle quali è costituita da tutti gli orbitali con un dato valore di  $\ell$  (sono  $2(2\ell+1)$  orbitali). In ogni subshell potrò avere al massimo  $2(2\ell+1)$  elettroni equivalenti: in una subshell  $s$  ho 2 e-, in una  $p$ , 6 in una  $d$  10...

Lo stato fondamentale si ottiene riempiendo gli orbitali con  $|nlm m_s\rangle$  di N elettroni in modo crescente

L'ordine dei livelli  $E_{n\ell}$  dipende in modo non ovvio da  $V(r)$  ma possiamo fare alcune considerazioni:

- Aumentando  $n$   $E_n$  cresce (a parità di  $\ell$ )
- Per ogni  $n$ ,  $E_{n\ell}$  è funzione crescente di  $\ell$  (barriera centrifuga)
- Nota: l'energia di  $E_{n+1}$  non è sempre maggiore di  $E_n$  (vedi esempio orbitali 3d e 4s: la forza centrifuga è molto rilevante  $\rightarrow$  l'orbitale 4s è meno soggetto alla repulsione coulombiana rispetto agli orbitali 3d; i.e. Si riempie prima)

La struttura elettronica ha una importanza fondamentale nel definire le proprietà chimiche degli atomi.

Gas nobili (colonna di destra): Shell piena → poco reattivi

Alcalini (colonna1): Hanno un e- nella shell più esterna (ns) e tendono a perderlo → sono molto reattivi

Alogeni (colonna7): Buona affinità elettronica

1	2											3	4	5	6	7	0
																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Alkali metals		Halogens
	Transition metals		Noble gases

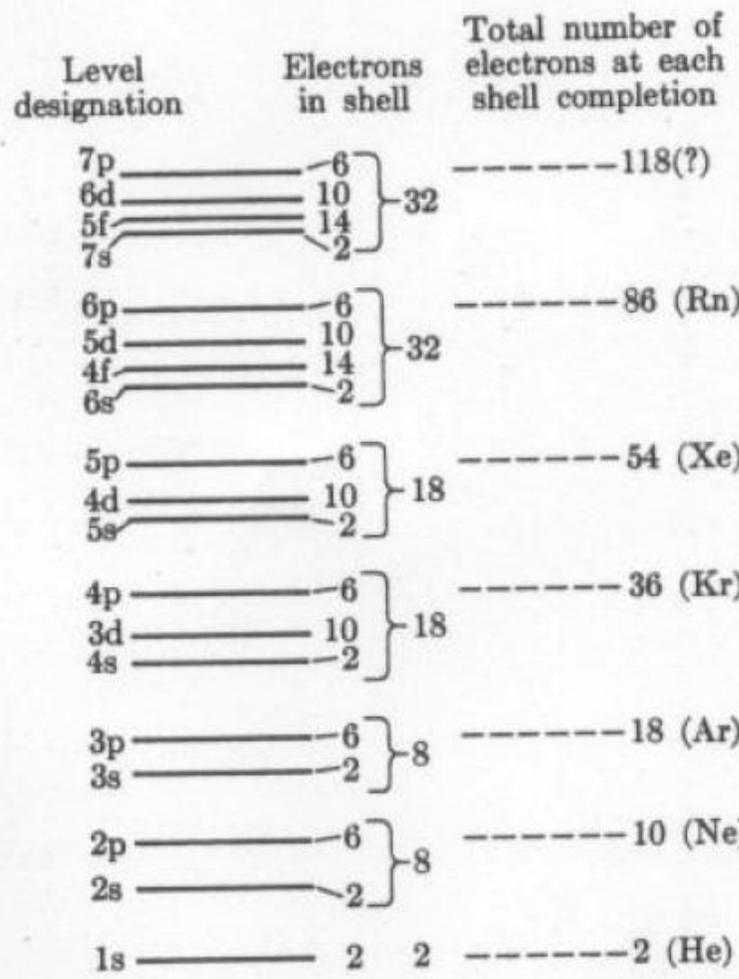


Fig. 4-6. Shell structure of atomic energy levels.

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$^2S$	1s	13.595
2	He	$^1S$	1s <sup>2</sup>	24.581
3	Li	$^2S$	[He] 2s	5.390
4	Be	$^1S$	2s <sup>2</sup>	9.320
5	B	$^2P_{1/2}$	2s <sup>2</sup> 2p	8.296
6	C	$^3P_0$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	11.256
7	N	$^4S$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	14.545
8	O	$^3P_2$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	13.614
9	F	$^2P_{3/2}$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	17.418
10	Ne	$^1S$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	21.559
11	Na	$^2S$	[Ne] 3s	5.138
12	Mg	$^1S$	3s <sup>2</sup>	7.644
13	Al	$^2P_{1/2}$	3s <sup>2</sup> 3p	5.984
14	Si	$^3P_0$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	8.149
15	P	$^4S$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	10.484
16	S	$^3P_2$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	10.357
17	Cl	$^2P_{3/2}$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	13.01
18	Ar	$^1S$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	15.755
19	K	$^2S$	[Ar] 4s	4.339
20	Ca	$^1S$	4s <sup>2</sup>	6.111

## Modello di Thomas-Fermi per la stima del potenziale di un atomo a multi elettroni

### Il Gas di Fermi

Descrive il moto di una particella libera in una «scatola» con condizioni al contorno. In queste cond. Le soluzioni all'eq. di Schroedinger per una particella libera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Sono 
$$\psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = C \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

con autovalori di energia 
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

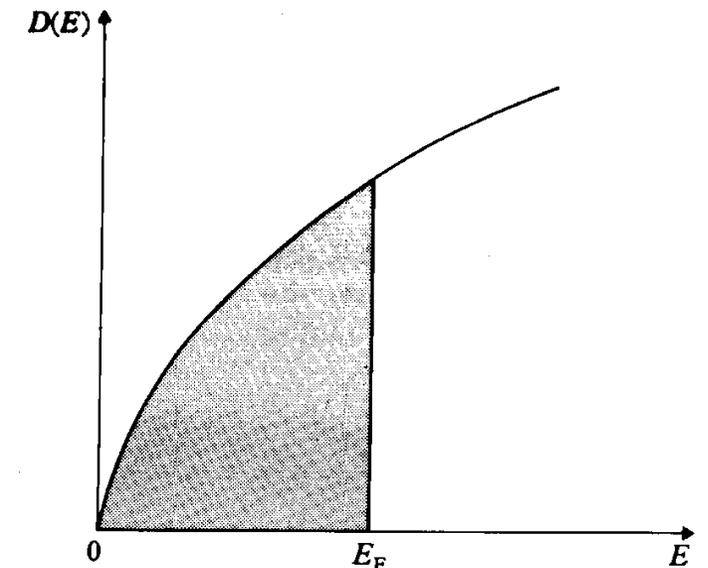
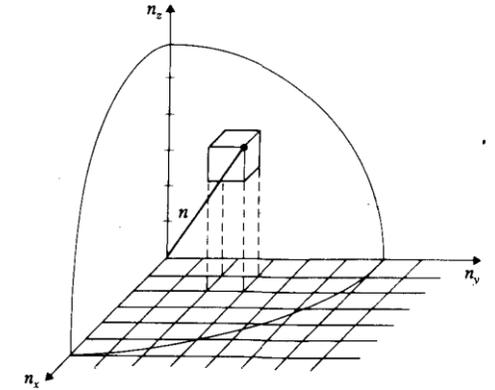
Il numero di stati permessi tra E ed E+dE 
$$D(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} dE$$

Che ci da una energia di Fermi: 
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$$
 con  $\rho = \#el./ \text{unit\`a di Vol}$

E 
$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$$

Con energia Totale: 
$$E_{\text{tot}} = \frac{3}{5} N E_F$$

L'energia Kin massima degli elettroni è: 
$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2} m v_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$



## Modello di Thomas-Fermi per atomi a multi elettroni

E' un modello semiclassico con cariche continue ed elettrodinamica classica: è un gas di fermi in cui le cariche sono localizzate in una regione spaziale dall'interazione con la carica di un nucleo.

L'en. massima degli e- è data da:  $E_{\max} = E_F + V(r)$  con  $E_{\max} < 0$  (stati legati) ed è indep. da r (stazionario)

Di conseguenza  $k_{\text{Fermi}}$  dipende da r  $k_{\text{F}}^2(r) = \frac{2m}{\hbar^2} [E_{\max} - V(r)]$

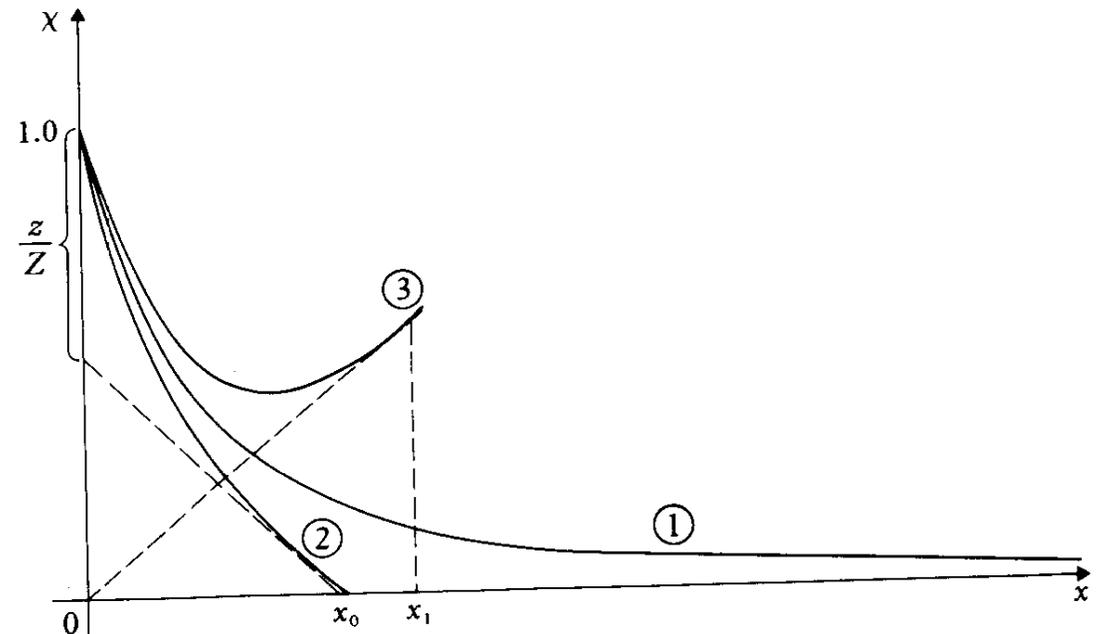
E quindi la densità dipende da r:  $\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [E_{\max} - V(r)]^{3/2}$  dove imponiamo che nella regione classicamente proibita ( $V > E_{\max}$ ) mettiamo  $\rho=0$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \chi$$

Note:

-Per atomi neutri ( $N=Z$ ) il modello mi da un atomo senza confini (ho usato una carica infinitesima: il modello è esatto per h e carica e- = 0)

-Da risultati buoni nella regione di r intermedi → che per atomi a molti elettroni aiuta a stimare l'energia totale dell'atomo ed altre proprietà che dipendono dall'atomo medio



## Metodo di Hatree Fock

Un Approx migliore si ottiene con il metodo variazionale di HF che usa come funzione d'onda un det. di Slater di funzioni d'onda a singola particella considerando i termini di interazione:  $H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$

Con  $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$  Hamiltoniana di singola particella  $\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}$

ed  $\hat{H}_2 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  termine di interazione

Utilizzando una funzione di prova data da un det. di Slater per funzioni d'onda di singola particella

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad \text{con} \quad \langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \int u_\mu^*(q) u_\lambda(q) dq = \delta_{\lambda\mu}$$

E utilizzando il principio variazionale  $E_0 \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$

La stima dell'energia mi da:  $\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu \left[ \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle \right]$  **Termine Diretto (J)**

$\langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle = \sum_\lambda \langle u_\lambda(q_i) | \hat{h}_i | u_\lambda(q_i) \rangle - \left[ \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \right\rangle \right]$  **Termine di scambio (K)**

$$E[\Phi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Imponendo la condizione di stazionarietà del funzionale per variazioni dell'orbitale (e utilizzando le cond di ortogonalità sulle componenti di spin della funzione d'onda) otteniamo un sistema di equazioni differenziali che accoppiano la distribuzione spaziale degli elettroni (eq. di Hartree Fock):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) + \left[ \sum_{\mu} \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[ \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_{\mu}(\mathbf{r}_i) = E_\lambda u_\lambda(\mathbf{r}_i)$$

Che possiamo riscrivere introducendo:

$$V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad V_{\mu}^{\text{ex}}(q_i) u_\lambda(q_i) = \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[ \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_{\mu}(\mathbf{r}_i) \chi_{1/2, m_s^\mu}$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} V_{\mu}^{\text{ex}}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

Le eq. sono eq. di singola particella ma contengono i  $V_d$  e  $V_{\text{ex}}$  che dipendono dalla distribuzione degli elettroni negli altri orbitali: soluzione iterativa fino a che le autofunzioni soluzioni del sistema di eq. ritornano il potenziale in ingresso (condizione di autoconsistenza)

## Correzioni al campo centrale accoppiamento LS ed accoppiamento jj

Il potenziale centrale è un'approssimazione e l'hamiltoniana

$$H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i)$$

Va corretta con termini:  $H = H_c + H_1 + H_2$

E correzioni dovute alla componente non centrale dell'interazione e-e-:

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{e-e}^c(r_i)$$

Ed alle interazioni di spin orbita:

$$H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad \text{con} \quad \xi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{\mathbf{r}_i} \frac{dV}{dr_i}$$

Per calcolare le correzioni al primo ordine date le autofunzioni dell'H centrale ( $\psi_c$ ) che sono degeneri per i valori di  $m_l$  ed  $m_s$

## Correzioni per accoppiamento L-S ( $H_1 \gg H_2$ )

E' il caso più comune per atomi leggeri (pochi elettroni). I momenti angolari  $l_i$  e di spin  $s_i$  dei singoli elettroni si combinano a formare un momento totale orbitale L ed uno di spin S.

L'Ham. non dipende esplicitamente dallo spin e quindi il H1 commuta con gli operatori tot. L ed S e rimuove parzialmente la degenerazione.

I livelli energetici corrispondenti a definiti valori di L ed S vengono chiamati termini e vengono indicati con la notazione

$$n^{S+1}L_J$$

Esempio: atomi He:  $n_1=n_2=1; l_1=l_2=0; s_1=1/2 s_2=1/2$  ( $^1S_0$  Singoletto;  $^3S_1$  tripletto)

Una volta determinati i valori di L ed S gli stati ottenuti per Hc+H1 saranno ancora degeneri per i valori di  $M_L$  ed  $M_S$

Il termine di H2 rimuove questa degenerazione:  $H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$

Per capire come consideriamo il sottospazio degenero ( $M_L$  ed  $M_S$ ) della autofunzioni di Hc+H1:  $|\gamma L S M_L M_S\rangle$

Si può mostrare che diagonalizzare rispetto ad H2 corrisponde a diagonalizzare rispetto ai momenti angolari e di spin totali:

$$H_{SO} = A(\gamma L S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

E quindi utilizzando il momento angolare totale:  $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

Possiamo scrivere:  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$

E calcolare:  $\langle \gamma L S J M_J | H_2 | \gamma L S J M_J \rangle = \frac{1}{2} A(\gamma L S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$

In questo modo il livello con momento angolare totale L ed S si separa in un multipletto che dipende dal valore di J:

- Di  $2S+1$  livelli se  $L > S$
- Di  $2L+1$  livelli se  $L < S$
- $2S+1 = 2L+1$  se  $L = S$

Possiamo vedere che:  $E(J) - E(J-1) = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] - \frac{1}{2} A [(J-1)J - L(L+1) - S(S+1)] = AJ$   
(4 Regola di Hund)

## Regole di Hund:

Per una shell completa  $L=S=0$  infatti tutti gli orbitali per tutti i valori di  $m_\ell$  ed  $m_s$  sono pieni  $\rightarrow$  i valori di  $L$  ed  $S$  si determinano solo considerando gli  $e^-$  nelle shell incomplete.

- 1) Shell piene non contribuiscono al momento angolare orbitale  $L$  e di spin  $S$
- 2) Gli elettroni con lo stesso valore di  $\ell$  (equivalenti) si dispongono in modo da massimizzare lo spin totale  $S$  (stati con molteplicità più alta sono a più bassa energia; i.e. Tripletto ha energia più bassa del singoletto. Questa è una conseguenza del principio di esclusione di Pauli che richiede che la funzione d'onda totale sia antisimmetrica: più è alta la molteplicità più paralleli sono gli spin che quindi sono simmetrici  $\rightarrow$  funz. Spaziale antisimmetrica e quindi la loro binding energy è maggiore (minore repulsione coulombiana).  
Example: Consideriamo l'azoto con  $3e^-$  nella shell esterna  $1s^2 2s^2 2p^3$  ( $\rightarrow$  ha un doppietto  $S=1/2$  ed un quartetto  $S=3/2$ ). Lo stato può essere  $^2P$ ,  $^2D$ , e  $^4S$
- 3) Quando il valore massimo di  $S$  è raggiunto, gli elettroni si distribuiscono tra i sottostati  $m_\ell$  in modo da massimizzare  $L_z = \sum(m_\ell \hbar) = m_L \hbar$
- 4) Quando prendiamo in considerazione lo spin-orbita il termine con il numero quantico  $J$  minore ha l'energia più bassa (in multipletti normali, i.e. con subshell piene meno di metà:  $A > 0$ ). Per shell piene oltre la metà il valore di  $J$  massimo ha l'energia minore ( $A < 0$ ). Nota: pensando alla correzione di spin orbita, il campo magnetico alla posizione dell'elettrone è orientato antiparallelo ad  $L$  (carica negativa) ed  $S$  corrisponde alla minima energia. Se la shell è più di mezza piena possiamo pensare che ogni elettrone che manca per riempirla possa essere considerato come una carica positiva ed il campo magnetico sull' $e^-$  cambia e lo stato con  $J$  maggiore ha l'energia più bassa.

## Correzioni per accoppiamento jj ( $H_2 \gg H_1$ )

L'accoppiamento  $l_i \cdot s_i$  è maggiore di  $l_i \cdot l_j$  e di  $s_i \cdot s_j$

Per atomi pesanti il termine di accoppiamento tra momento angolare orbitale e di spin del singolo elettrone rimuove la degenerazione dei livelli con  $l \neq 0$  in  $j = l + 1/2$  ed  $j = l - 1/2$  dando energia  $E_{n\ell j}$

Le autofunzioni del singolo e- diventano pertanto  $u_{n\ell j m_j}$  con degenerazione  $2j+1$  e il det. Di Slater

costruito con queste autofunzioni avrà energia:  $E = \sum_{i=1}^n E_{n_i \ell_i j_i}$

Il termine di  $H_1$  verrà punto inserito come una correzione

Il momento angolare totale L non è definito così come S  $\rightarrow$  si usa una notazione diversa ( $j_1, j_2, \dots$ ) in cui si indicano i momenti angolari totale dei singoli elettroni

