

Atomi a multi elettroni

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

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: $H = H_c + \tilde{H}'$

$$\text{Con } H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i) \quad \text{e} \quad V(\mathbf{r}_i) = \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)} \quad \text{e} \quad \tilde{H}' = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)} \ll \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

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

Il termine che resta è piccolo e può essere trattato perturbativamente

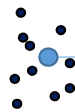
Atomi a multi elettroni: come costruisco un potenziale ufficiale

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 ($r \rightarrow \infty$):

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



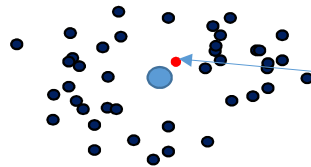
Carica di sonda (vede il potenziale di una carica centrale con carica totale)

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)

Determinare il potenziale:

Condizione di autoconsistenza è quella che il potenziale generato dalla distribuzione di carica è lo stesso potenziale di partenza.

L'H imperturbata: $H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i)$ è separabile; ogni elettrone si muove nel potenziale centrale di N+elett.

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

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

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

Dove le autofunzioni hanno la forma:

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

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

La componente angolare della funzione d'onda sarà costruita analogamente a quanto abbiamo fatto per l'atomo H (carica in potenziale centrale)

E quindi la sol. Della parte radiale del singolo elettrone la troveremo con:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - V(r)_{N+Elett.}^{Cent.} \right\} F_{nl}(r) = E_{nl} F_{nl}(r)$$

Nota importante per atomi a molti elettroni:

-il potenziale V(r) non è 1/r (Screening) → le energie dipenderanno da n ma anche da l (non da m!)

Come trattiamo il grado di libertà di Spin:

Possiamo introdurre lo spin degli elettroni moltiplicando per gli orbitali di spin (le autofunzioni del singolo e-):

$$u_{n\ell m m_s}(q) = u_{n\ell m}(\mathbf{r}) \chi_{1/2, m_s}$$

Indicando con $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ l'insieme dei numeri quantici (spaziali e di spin), la funzione d'onda a N particelle (q_i) possiamo costruirla con il det. Di Slater:

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

Proprietà det Slater:

-La funzione d'onda antisimmetrizzata per lo scambio di particelle (scambio di due particelle corrisponde a scambiare due righe \rightarrow il det. Cambia segno).

-L'autovalore dell'energia (ordine 0) di queste autofunzioni è la somma delle energie delle particelle singole dipende da n_i e l_i :

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

- Rispetta il principio di esclusione di Pauli (det. =0 se due colonne o righe sono uguali)

- La norm. Davanti viene dalle N! permutazioni possibili

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

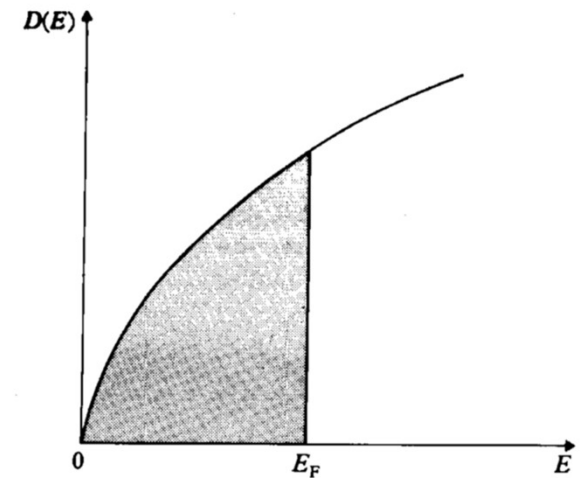
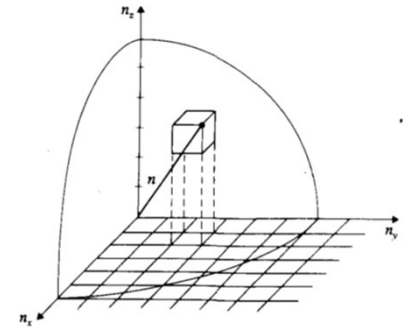
Il numero di stati permessi tra E ed E+dE $D(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE^{1/2} dE$

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: $E_{\text{tot}} = \frac{3}{5} NE_F$

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



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

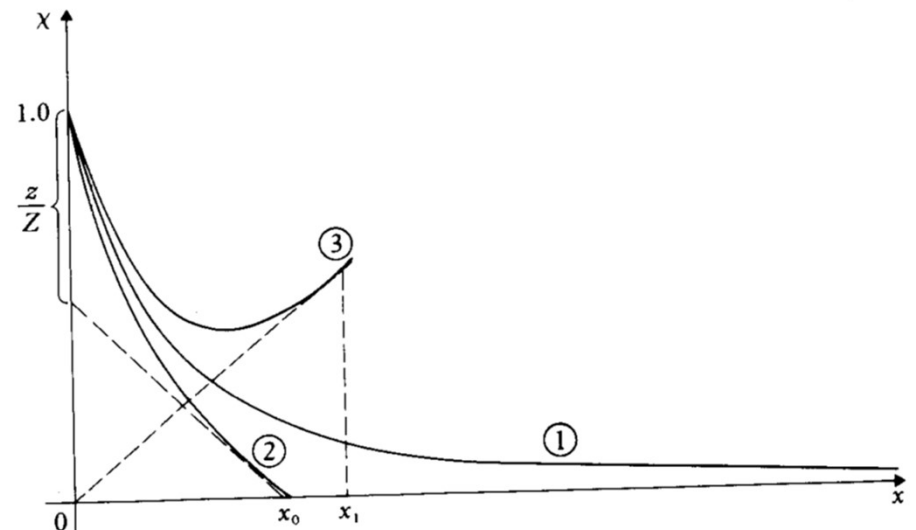
E quindi la densità dipende da r: $\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [E_{\max} - V(r)]^{3/2}$ dove imponiamo che nella regione classicamente proibita ($V > E_{\max}$) mettiamo $\rho=0$

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

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

Il metodo HF è un metodo variazionale che usa come funzione d'onda un det. di Slater di funzioni d'onda a singola particella l'Hamiltoniana scritta:

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

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 delle funzioni d'onda di singola particella (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):**

Che introducendo:

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

Le eq. sono eq. di singola particella ma contengono i V_d e V_{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)

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

Approccio al Calcolo Autoconsistente:

Potenziale di prova → Autofunzioni e dist. di carica → Potenziale corretto → autofunzioni e dist. Di carica....

I potenziali ottenuto data una distribuzione di carica sono gli stessi che da cui sono partito per costruire le autofunzioni di singola particella

Considerazioni importanti:

L'energia totale dipende dalla configurazione elettronica, i.e. **da come sono distribuiti gli N elettroni rispetto ai numeri quantici n ed ℓ**

La struttura elettronica 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 ℓ (sono $2(2\ell+1)$ orbitali). In ogni subshell potrà avere al massimo $2(2\ell+1)$ **elettroni equivalenti (nella stessa subshell):**
in una subshell s ho 2 e-, in una p 6, in una d 10...

Lo stato fondamentale si ottiene riempiendo gli orbitali con $|nlm_s\rangle$ 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 ℓ)
- > Per ogni n, $E_{n\ell}$ è funzione crescente di ℓ (barriera centrifuga)
- > Nota: **l'energia di E_{n+1} non è sempre maggiore di E_n**
Esempio orbitali 4s sono più legati dei 3d: la forza centrifuga è molto rilevante \rightarrow l'orbitale 4s è meno soggetto alla repulsione coulombiana rispetto agli orbitali 3d: ha energia più bassa

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

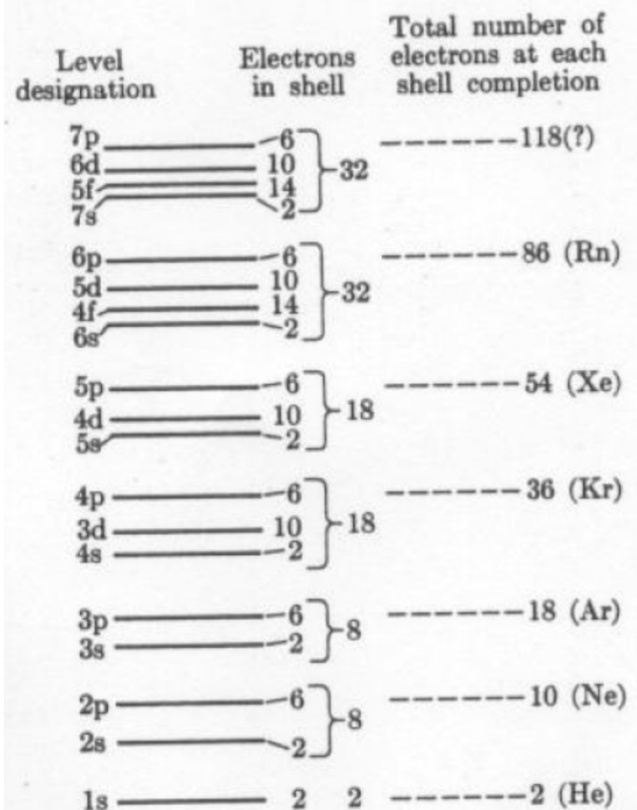


Fig. 4-6. Shell structure of atomic energy levels.

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

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

... E tutte le proprietà che avete discusso in chimica

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

Correzioni al campo centrale accoppiamento LS (Russell–Saunders coupling) 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: $H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$ con $\xi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i}$

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

-> 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**.

-> E' il caso più comune per atomi leggeri (pochi elettroni).

-> L'Ham. H_1 non dipende esplicitamente dallo spin e quindi commuta con gli operatori tot. L ed S e rimuove parzialmente la degenerazione: i livelli di energia saranno caratterizzati dal valore di L e di S e saranno degeneri in M_L e M_S . => Ogni livello energetico avrà degenerazione $(2L+1)(2S+1)$.

-> I livelli energetici corrispondenti a definiti valori di L e S sono chiamati termini e vengono indicati come ^{2S+1}L (con S, P, D... i valori di L=0, 1, 2, 3...)

Non tutti i valori di L ed S sono permessi per il Principio di esclusione di Pauli

Esempio1: Atomo di He -> due elettroni nello stato 1s => solo stato di singoletto

Example2: Consideriamo l'azoto con 3e- nella shell esterna $1s^2 2s^2 2p^3$ (→ ha un doppietto $S=1/2$ ed stati ad $S=3/2$).

Lo stato può essere 2P , 2D , e 4S

Table 7.7 The possible terms for electron configurations $(nl)^k$, with $l = 0, 1, 2$

Configuration		
ns	ns^2	1S , 2S
np	np^2	$^1S, ^1D$, 3P
	np^3	$^2P, ^2D$, 4S
	np^6	1S
nd	nd^2	$^1S, ^1D, ^1G$, 2D , $^3P, ^3F$
	nd^3	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$, $^4P, ^4F$
	nd^4	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$, $^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$, 5D
	nd^5	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I$, $^4P, ^4D, ^4F, ^4G$, 6S
	nd^{10}	1S

Una volta determinati i valori di L ed S **gli stati ottenuti per H_c+H_1 saranno ancora degeneri per i valori di M_ℓ ed M_s**

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

Per capire come consideriamo il sottospazio degenere (M_ℓ ed M_s) della autofunzioni di H_c+H_1 : $|\gamma L S M_L M_S\rangle$

Diagonalizzare rispetto ad H_2 corrisponde a **diagonalizzare rispetto ai momenti angolari e di spin totali:**

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

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

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)

La notazione in termini completa è: $^{2S+1}L_J$

Regole di Hund:

- 1) Per una shell completa $L=S=0$ infatti tutti gli orbitali per tutti i valori di m_ℓ ed m_s sono pieni \rightarrow i valori di L ed S si determinano solo considerando gli e- nelle shell incomplete.
i.e. Shell piene non contribuiscono al momento angolare orbitale L e di spin S
- 2) Gli **elettroni** con lo stesso valore di ℓ (**elettroni 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).
Nota: 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).
- 3) **Quando il valore massimo di S è raggiunto, gli elettroni si distribuiscono tra i sottostati M_ℓ in modo da massimizzare $L_z = \text{Sum}(m_\ell \hbar) = M_L \hbar$**
- 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

