

Les coefficients $a_{2k}(m, m')$ et $b_{2k}(m, m')$ sont des coefficients géométriques ne dépendant que de la partie angulaire de la fonction d'onde de l'état considéré et dépendant uniquement des nombres quantiques l , m et m' . Au contraire, les intégrales de Slater F_{2k} sont indépendantes de m et m' et ne dépendent que de la partie radiale de la fonction d'onde.

Pour résoudre simplement ce système d'équations self-consistentes, on est tenté d'utiliser l'approximation classique qui consiste à prendre toutes les intégrales de Coulomb $U_{mm'}$, égales à U et toutes les intégrales d'échange $J_{mm'}$, égales à J . Cette approximation est souvent utilisée pour décrire les cas non magnétique et magnétique de spin et est justifiée dans ces deux cas, car les nombres d'électrons $n_{m\sigma}$ sont alors indépendants de m et seules interviennent dans les équations (36) les deux sommes $\sum_m U_{mm'}$ et $\sum_m J_{mm'}$, qui sont indépendantes de l'orbitale m considérée. Ce n'est plus le cas quand on étudie les solutions magnétiques de spin et d'orbite et on ne peut plus remplacer les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ par leurs valeurs moyennes : en particulier, cette approximation conduit à des résultats faux au voisinage de la condition de découplage orbital ; il faut donc utiliser les formules (37) pour $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

On peut cependant simplifier la résolution du système d'équations (36) ; on sait, en effet, que les valeurs de $a_{2k}(m, m') F_{2k}$ et $b_{2k}(m, m') F_{2k}$ pour $k > 1$ sont beaucoup plus petites que les valeurs de F_0 , $a_2(m, m') F_2$ et $b_2(m, m') F_2$ dans le cas des états d et f , car les coefficients $a_{2k}(m, m')$ et $b_{2k}(m, m')$ diminuent beaucoup quand k augmente.

On peut négliger ces termes et écrire les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ en fonction des seules intégrales F_0 et F_2 (ce résultat est exact pour un état de $l = 1$ et approché pour un état de $l > 1$) :

$$U_{mm'} = F_0 + a_2(m, m') F_2 \quad (38.a)$$

$$J_{mm'} = b_2(m, m') F_2 \quad (38.b)$$

Cette approximation est justifiée, car elle respecte les règles de somme sur les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

Les intégrales de Slater F_{2k} ont été calculées pour des atomes du