

# Struttura del sistema periodico

## Stato fondamentale degli elementi

Singolo elettrone:

- 1) Numero quantico principale  $n$
- 2) Numero quantico del momento angolare orbitale  $l = 0, 1, \dots, n-1$
- 3) Numero quantico magnetico  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
- 4) Numero quantico magnetico di spin  $m_s = \pm 1/2$

### Principio di Pauli in forma semplificata

*in natura possono esistere solo stati atomici tali che, scelti comunque due elettroni nell'atomo, questi differiscano per almeno un numero quantico.*

**Numeri quantici possibili e numero di elettroni nei gusci  $n = 1, 2, 3$**

$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	Numero di elettroni	Configurazione	Guscio
1	0	0	$\pm 1/2$	2	$1s^2$	<i>K</i>
2	0	0	$\pm 1/2$	$1 \times 2$	$2s^2 p^6$	<i>L</i>
		1	$\pm 1/2$			
	1	0	$\pm 1/2$	$3 \times 2$		
1	-1	$\pm 1/2$				
3	0	0	$\pm 1/2$	$1 \times 2$	$3s^2 p^6 d^{10}$	<i>M</i>
		1	$\pm 1/2$			
	1	0	$\pm 1/2$	$3 \times 2$		
		-1	$\pm 1/2$			
		2	$\pm 1/2$			
	2	1	$\pm 1/2$	$5 \times 2$		
		0	$\pm 1/2$			
		-1	$\pm 1/2$			
	-2	$\pm 1/2$				

**Configurazione elettronica dei gusci (o sottogusci) occupati più alti dei gas nobili: il riempimento completo di un guscio viene raggiunto solo per l'elio e il neon; la stabilità delle configurazioni dei gas nobili rimanenti è dovuta al completamento di sottogusci**

Stati occupati più alti	$Z$	Elemento	Energia di prima ionizzazione (eV)
$(1s)^2$	2	He	24,58
$(2s)^2 (2p)^6$	10	Ne	21,56
$(3s)^2 (3p)^6$	18	Ar	15,76
$(4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6$	36	Kr	14,00
$(5s)^2 (4d)^{10} (5p)^6$	54	Xe	12,13
$(6s)^2 (4f)^{14} (5d)^{10} (6p)^6$	86	Rn	10,75

Metalli  
alcalinini

# Tavola periodica

Gruppo III

Gruppo IV

Gruppo V

Gruppo VI

Alogeni

Gas nobili

$l = 0$  (s)

$l = 1$  (p)

$l = 2$  (d)

$l = 3$  (f)

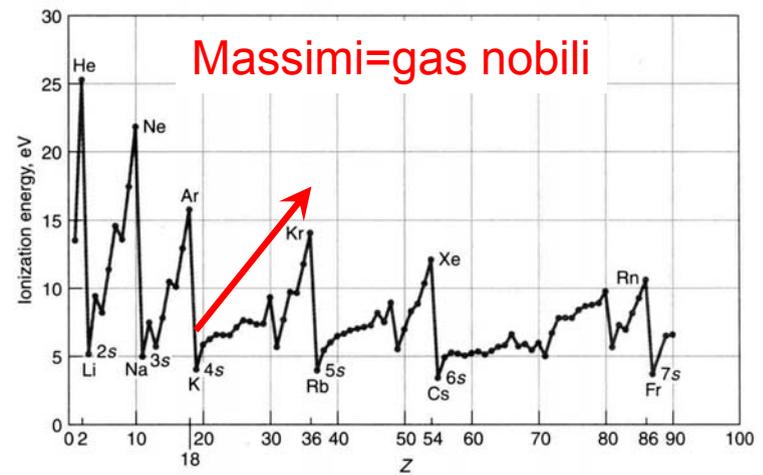
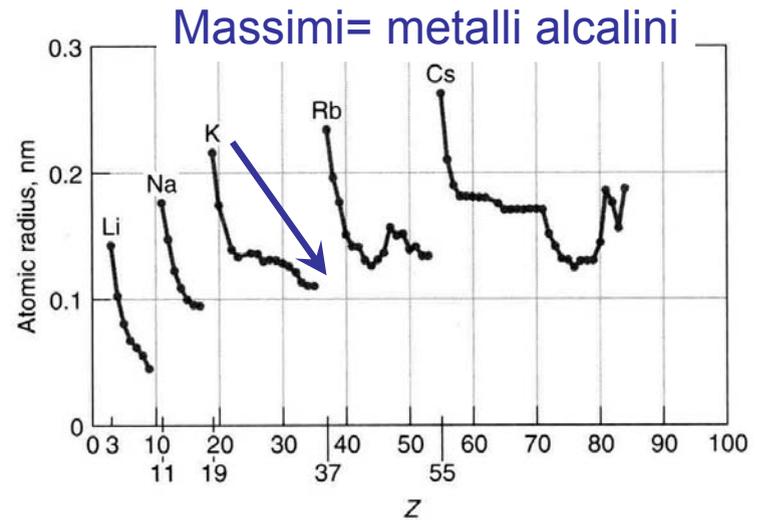
<b>n</b>	<b>I</b>																<b>IIA</b>										<b>IIIB</b>										<b>IVB</b>										<b>VB</b>										<b>VIB</b>										<b>VIIA</b>										<b>VIII</b>									
1	1 1.0079 1 1s <b>H</b> Hydrogen																2 4.00260 2 1s <b>He</b> Helium																																																																					
2	3 6.941 4 9.01218 1s 2s 1s 2s <b>Li</b> <b>Be</b> Lithium Beryllium																																																																																					
3	11 22.98977 12 24.305 1s 2s 2p 1s 2s 2p <b>Na</b> <b>Mg</b> Sodium Magnesium																																																																																					
4	19 39.0983 20 40.08 1s 2s 2p 3s 1s 2s 2p 3s <b>K</b> <b>Ca</b> Potassium Calcium																																																																																					
5	37 85.4678 38 87.62 1s 2s 2p 3s 3p 1s 2s 2p 3s 3p <b>Rb</b> <b>Sr</b> Rubidium Strontium																																																																																					
6	55 132.9054 56 137.33 1s 2s 2p 3s 3p 3d 1s 2s 2p 3s 3p 3d <b>Cs</b> <b>Ba</b> Cesium Barium																																																																																					
7	87 (223) 88 226.0254 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s <b>Fr</b> <b>Ra</b> Francium Radium																																																																																					

★	58 140.12 59 140.9077 60 144.24 61 (145) 62 150. 63 151.96 64 157.25 65 158.9254 66 162.50 67 164.9304 68 167.26 69 168.9342 70 173.04 71 174.967	★	90 232.0381 91 231.0359 92 238.029 93 237.0482 94 (244) 95 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 (257) 101 (258) 102 (259) 103 (260)										
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Il raggio atomico decresce lungo ciascuna riga: la carica nucleare efficace aumenta e attrae più fortemente gli elettroni esterni

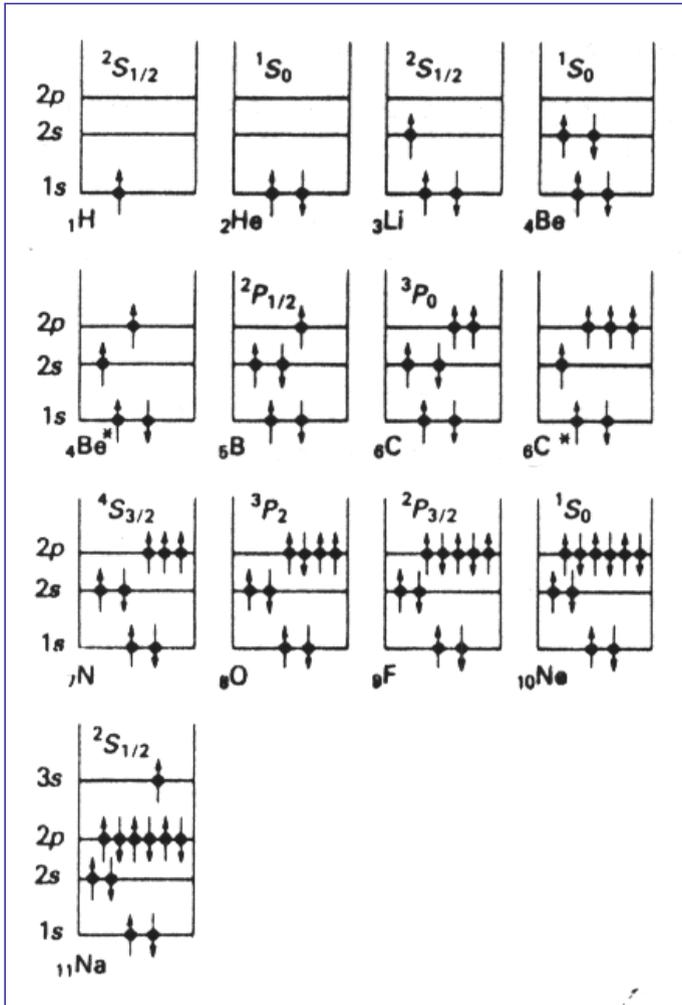
L'energia di ionizzazione cresce lungo ciascuna riga finché una shell viene riempita

I metalli alcalini cedono facilmente gli elettroni s  
Gli alogeni presentano una forte affinità elettronica



# Regole di Hund (accoppiamento LS)

- 1) Gusci e sottogusci chiusi non contribuiscono ai momenti angolari totali  $L$  ed  $S$ .
- 2) Gli elettroni con uguale numero quantico  $l$ , detti elettroni equivalenti, sono distribuiti nei vari sottogusci  $m_l$  con gli spin orientati in modo da dare il massimo spin risultante  $S$  possibile.
- 3) Una volta ottenuto il valore massimo possibile di  $S$ , **il principio di Pauli** impone che gli elettroni siano distribuiti nei sottolivelli  $m_l$  in modo tale che  $|L_z| = \sum m_l \hbar$  sia massimo
- 4) Tenendo infine conto della **interazione spin-orbita**, nei multipletti **normali** i livelli con il più piccolo valore di  $J$  hanno energia minima, mentre negli altri vale il contrario (**normali**=sottogusci occupati per meno di metà)



Stato fondamentale  
e stati eccitati  
per atomi a basso Z

# Il problema a due elettroni

Hamiltoniana per il singolo elettrone  $j$ -esimo ( $j=1, 2$ ):

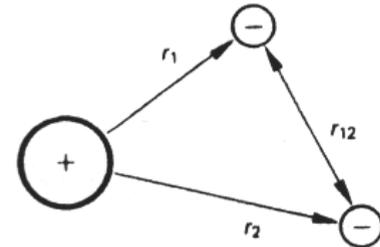
$$\mathcal{H}_j = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j}$$

con il laplaciano definito come:  $\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$

Per il sistema di due elettroni non interagenti:  $\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

Se consideriamo l'interazione tra i due elettroni:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$



Introduciamo oltre alla posizione  $r_j$  anche la variabile di spin definendo una nuova variabile  $R_j$

$$\mathbf{R}_j = (\mathbf{r}_j, \text{variabile di spin}) \equiv (\mathbf{r}_j, j)$$

Consideriamo l'equazione di Schroedinger per il sistema di due elettroni non interagenti:

$$\mathcal{H}^0 \Psi = E_{\text{tot}} \Psi$$

$E_{\text{tot}}$  rappresenta la somma delle energie dei singoli elettroni e la  $\Psi$  può essere scritta come:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) \quad Q = (n, l, m_l, m_s) \equiv (q, m_s)$$

$$E_{\text{tot}} = E_{Q_1} + E_{Q_2}$$

La soluzione  $\Psi = \Psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \Psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2)$  non esclude la possibilità che si abbia  $Q_1 = Q_2$

Tuttavia questa **possibilità è da scartare** in base al principio di esclusione di Pauli.

Anche la funzione d'onda  $\Psi = \Psi_{Q_1}(\mathbf{R}_2) \Psi_{Q_2}(\mathbf{R}_1)$  è soluzione della Eq. di Schroedinger per i due elettroni indipendenti, così come lo è la funzione (comb. lineare delle precedenti)

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) - \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_1) \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_2)]$$

che **soddisfa automaticamente il principio di Pauli**. Infatti se  $Q_1 = Q_2$  la funzione d'onda risulta essere nulla.

Esaminiamo il ruolo delle variabili di spin scomponendo il numero quantico  $Q_k$  come:

$$Q_k = (q_k, m_{s,k})$$

Fattorizziamo la  $\Psi = \Psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \Psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2)$  come prodotto di una parte spaziale ed una di spin:  $\Psi_{Q_k}(\mathbf{R}_k) = \psi_{q_k}(\mathbf{r}_k) \phi_{m_s}(k)$ .

Pertanto la combinazione lineare precedente risulta essere:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) \phi_{m_{s,1}}(1) \phi_{m_{s,2}}(2) - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1) \phi_{m_{s,1}}(2) \phi_{m_{s,2}}(1)].$$

Consideriamo ora le diverse combinazioni per i due spin:

- 1)  $m_{s,1} = \uparrow$        $m_{s,2} = \uparrow$
- 2)  $m_{s,1} = \downarrow$        $m_{s,2} = \downarrow$
- 3)  $m_{s,1} = \uparrow$        $m_{s,2} = \downarrow$
- 4)  $m_{s,1} = \downarrow$        $m_{s,2} = \uparrow$ .

Per le combinazioni (1) e (2) abbiamo:

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1)] \phi_{\uparrow}(1) \phi_{\uparrow}(2)$$

$$\Psi_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1)] \phi_{\downarrow}(1) \phi_{\downarrow}(2)$$

La funzione d'onda complessiva può essere scritta come una parte orbitale e una parte di spin:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi(1, 2)$$

dove:

$$\Phi_{\uparrow\uparrow}(1, 2) = \phi_{\uparrow}(1) \phi_{\uparrow}(2)$$

$$\Phi_{\downarrow\downarrow}(1, 2) = \phi_{\downarrow}(1) \phi_{\downarrow}(2)$$

Per la proiezione lungo z dello spin totale  $\Sigma_z \equiv \sigma_{z,1} + \sigma_{z,2}$  valgono le relazioni:

$$\Sigma_z \phi_{\uparrow}(1) \phi_{\uparrow}(2) = \hbar \phi_{\uparrow}(1) \phi_{\uparrow}(2)$$

$$\Sigma_z \phi_{\downarrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) = -\hbar \phi_{\downarrow}(1) \phi_{\downarrow}(2)$$

mentre  $\Sigma^2 \equiv (\sigma_1 + \sigma_2)^2$  ha come autovalore  $\frac{3}{4} \hbar^2$

Per le combinazioni (3) e (4) avremo invece:

$$3) \Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) \phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) \\ - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1) \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)]$$

$$4) \Psi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) \phi_{\downarrow}(1) \phi_{\uparrow}(2) \\ - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1) \phi_{\downarrow}(2) \phi_{\uparrow}(1)].$$

Queste funzioni d'onda non sono fattorizzabili come nel caso precedente. Possiamo tuttavia formare altre combinazioni lineari ...

$$5) = 3) + 4) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1)] [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] = \Psi_{\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$$

$$6) = 3) - 4) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{q_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{q_2}(\mathbf{r}_1)] [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] = \Psi_{\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2).$$

Le equazioni agli autovalori per  $\Sigma_z$  e  $\Sigma^2$  sono:

$$\Sigma_z [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) \pm \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] = 0$$

$$\Sigma^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] = \frac{1}{4} \hbar^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)]$$

$$\Sigma^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] = 0.$$

Singoletto

$$\Phi = \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)$$

Funzione di spin antisimmetrica e parte spaziale simmetrica

Tripletto

$$\Phi = \begin{cases} \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \\ \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1) \\ \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \end{cases}$$

Funzione di spin simmetrica e parte spaziale antisimmetrica

$\Psi_{\text{totale}} = (\text{funzione d'onda orbitale}) \times (\text{funzione d'onda di spin})$

$\Psi_{\text{totale}} = (\text{simmetrica}) \times (\text{antisimmetrica})$       singoletto

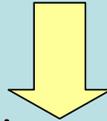
$\Psi_{\text{totale}} = (\text{antisimmetrica}) \times (\text{simmetrica})$       tripletto

In entrambi i casi la  $\Psi_{\text{totale}}$  é antisimmetrica  
(principio di Pauli)

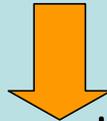
Questo risultato può essere generalizzato per un numero qualsiasi di elettroni:

La funzione d'onda totale di un sistema di elettroni deve essere antisimmetrica

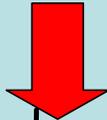
Stati di tripletto di spin.



Parte spaziale antisimmetrica.



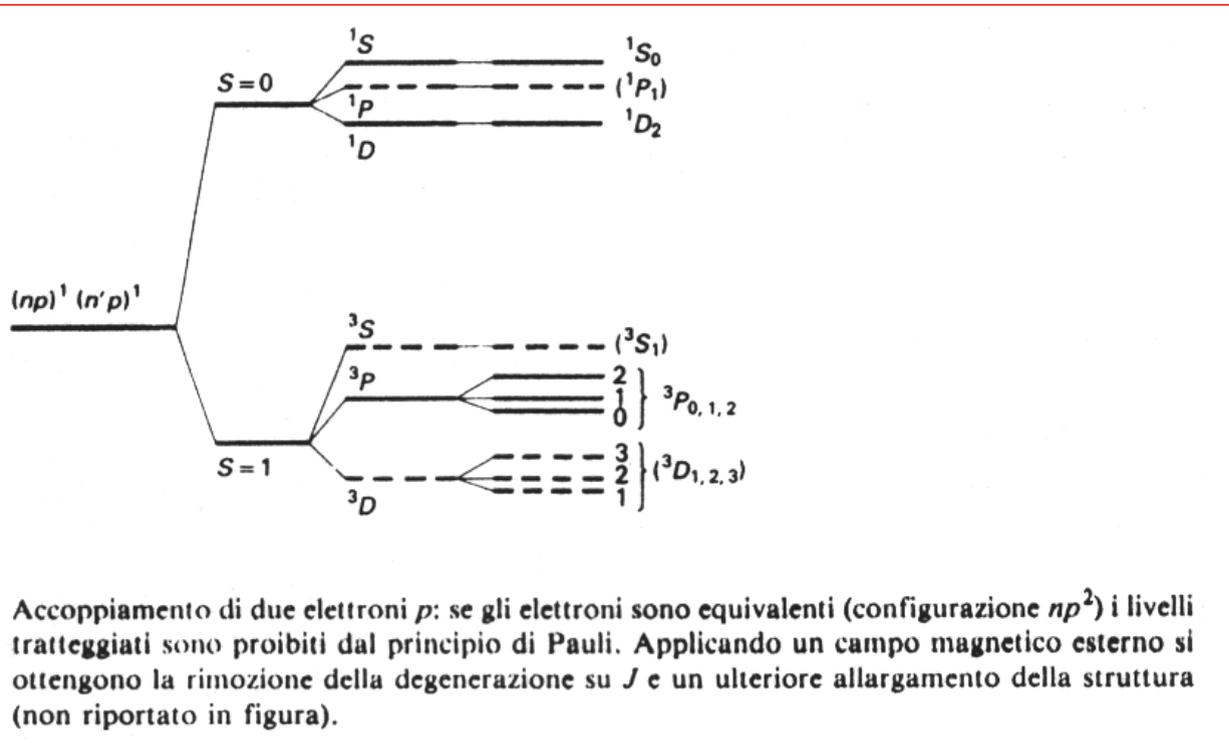
Probabilità nulla di localizzare gli elettroni nello stesso luogo.



Energia di interazione coulombiana più piccola rispetto al caso del singoletto di spin.



2<sup>a</sup> regola di Hund (massimizzare S)



regole di selezione

$\Delta J = 0, \pm 1$  (tranne  $(J = 0) \rightarrow (J = 0)$ )  
 $\Delta m_J = 0, \pm 1$  (tranne  $(m_J = 0) \rightarrow (m_J = 0)$  se  $\Delta J = 0$ )  
 $\Delta S = 0$   
 $\Delta L = 0, \pm 1$  } per l'intero atomo  
 $\Delta l = \pm 1$  per i singoli elettroni } per accoppiamento  $LS$   
 $\Delta j = 0, \pm 1$  per il singolo elettrone nell'accoppiamento  $jj$

## Sistema di N elettroni ( non interagenti )

Coordinate	$\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$
Hamiltoniana	$\mathcal{H}^0 = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j$
Eq. di Schroedinger	$\mathcal{H}^0 \Psi = E_{\text{tot}} \Psi$
Funzione d'onda	$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$
Fattorizzazione (di Hartree)	$\psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) \dots \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_N)$
Autovalori	$E_{\text{tot}} = E_{Q_1} + E_{Q_2} + \dots + E_{Q_N}$

Il principio di Pauli NON è soddisfatto. Non viene escluso il caso  $Q_i = Q_k$  per una generica coppia  $i, k$

Antisimmetrizzazione della funzione d'onda.  
La  $\Psi$  è definita attraverso un determinante.

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_2) & \dots & \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_N) \\ \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_2) & \dots & \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_N) \end{vmatrix}$$

Scambiare due variabili  $\mathbf{R}_i$  ed  $\mathbf{R}_k$  equivale a scambiare le colonne  $i$  e  $k$ . Scambiando le colonne il determinante cambia di segno. Quindi la  $\Psi$  è antisimmetrica

Se  $Q_i = Q_k$  per una qualunque coppia di indici  $i$  e  $k$ , il determinante si annulla.  **Principio di Pauli**

Interazione coulombiana tra gli elettroni:  
i procedimenti di Hartree e Hartree-Fock.

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}}$$



Hamiltoniana di  
singolo elettrone



Interazione  
elettrone-elettrone

La condizione  $j < k$  impedisce di contare la stessa coppia  $j, k$  due volte.  
Alternativamente si può scrivere:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}}$$

L'Hamiltoniana per il sistema di N elettroni non è risolvibile esattamente.

Esistono diversi schemi risolutivi: Hartree, Hartree-Fock.

Supponiamo di avere già risolto il problema a singolo elettrone e di conoscere la **funzione d'onda di singolo elettrone**

Alla quale è associata una **dist**  $\psi_{Q_j}(\mathbf{R}_j)$  **di densità di carica** pari a:

Dall'elettrostatica:

$$\rho(\mathbf{r}_j) = e |\psi_{Q_j}(\mathbf{R}_j)|^2$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\tau_j \quad \Rightarrow \quad V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\psi_{Q_j}(\mathbf{R}_j)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\tau_j$$

Eq. di Schroedinger per l'elettrone k-esimo

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(\mathbf{r}_k) \right] \psi_k^{(1)}(\mathbf{R}_k) = E \psi_k^{(1)}(\mathbf{R}_k)$$

dove  $V_k^{(0)}$  è il termine di interazione coulombiana a molti elettroni ottenuto sostituendo nella

$$V_k(\mathbf{r}) = \sum'_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_{Q_j}(\mathbf{R}_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\tau_j$$

le funzioni d'onda  $\psi_{Q_j}^{(0)}$  al posto delle  $\psi_{Q_j}$

L'indice (0) indica delle funzioni d'onda scelte come punto di partenza, plausibile ancorché arbitrario, per il **procedimento iterativo**.

L'apice nella sommatoria indica che  $j \neq k$

## Procedimento iterativo

Al primo passo del processo di determina  $\Psi^{(1)}$ . Tale soluzione viene inserita nel termine  $V_k(r)$  della equazione di Schroedinger per ottenere la  $\Psi^{(2)}$ . Il processo prosegue finché le successive  $\Psi^{(j)}$  convergono, cioè  $\Psi^{(j)} \approx \Psi^{(j-1)}$ .

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow V^{(2)} \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi$$

Se la funzione d'onda è fattorizzata come  $\psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1)\psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) \dots \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_N)$  (fattorizzazione di Hartree) si otterrà un sistema di Eq. del tipo:

$$k=1,2,\dots,n \quad \left[ - \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \right) \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(\mathbf{r}_k) \right] \psi_{Q_k}(\mathbf{R}_k) = E \psi_{Q_k}(\mathbf{R}_k)$$

Se la funzione d'onda di "prova" è del tipo:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_2) & \dots & \psi_{Q_1}(\mathbf{R}_N) \\ \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2) & \dots & \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_1) & \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_2) & \dots & \psi_{Q_N}(\mathbf{R}_N) \end{vmatrix}$$

allora il principio di Pauli è automaticamente soddisfatto.

Per le singole funzioni d'onda  $\psi_{Q_k}$  otterremo un insieme di Equazioni di Schroedinger della forma:

$$\left[ - \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \right) \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(\mathbf{r}_k) \right] \psi_{Q_k}(\mathbf{R}_k)$$

$$- \sum_j' \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{Q_j}^*(\mathbf{R}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} \psi_{Q_k}(\mathbf{R}_j) d\tau_j \cdot \psi_{Q_j}(\mathbf{R}_k) = E \psi_{Q_k}(\mathbf{R}_k)$$

Termine di scambio

