

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	$1s^2$	K		
2	0	0	$\pm 1/2$	1×2	$2s^2 p^6$	L		
	1	1	$\pm 1/2$	3×2				
		0	$\pm 1/2$					
		-1	$\pm 1/2$					
3	0	0	$\pm 1/2$	1×2	$3s^2 p^6 d^{10}$	M		
	1	1	$\pm 1/2$	3×2				
		0	$\pm 1/2$					
		-1	$\pm 1/2$					
	2	2	$\pm 1/2$	5×2				
		1	$\pm 1/2$					
		0	$\pm 1/2$					
		-1	$\pm 1/2$					
	-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

$$l = 0 \text{ (s)}$$
$$l = 1 \text{ (p)}$$
 $l = 2$ (d)
$$l = 3 \text{ (f)}$$

Gas nobili

The diagram illustrates the periodic table with green arrows pointing to specific columns, each labeled with an angular momentum quantum number l and a subshell type in parentheses:

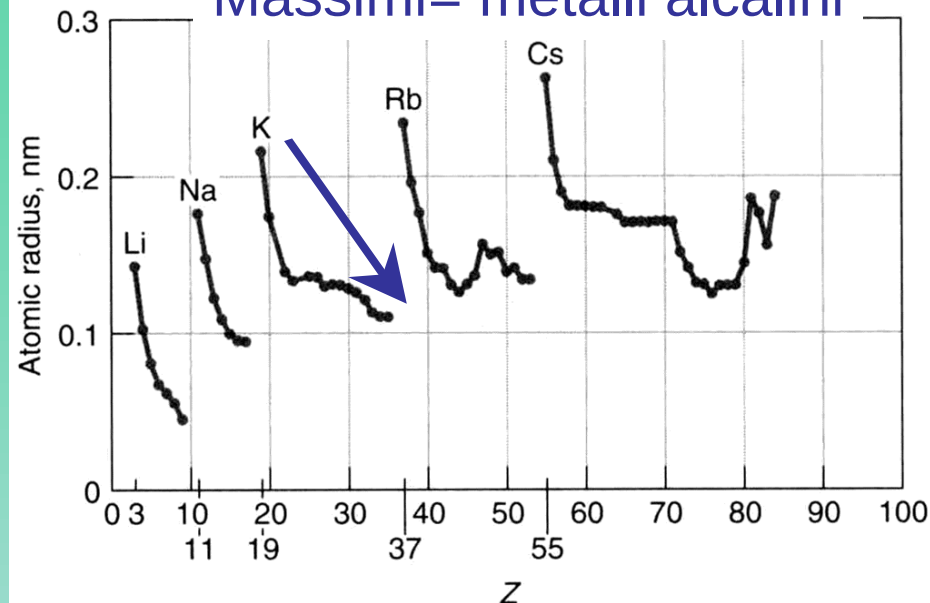
- $l = 0$ (s): Points to the first column (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr).
- $l = 1$ (p): Points to the first three columns of the p-block (B, C, N, O, F, Ne).
- $l = 2$ (d): Points to the first three columns of the d-block (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).
- $l = 3$ (f): Points to the first three columns of the f-block (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

★ 58 ^{140.12} 3699 1071 Ce [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² Cerium	59 ^{140.9077} 3785 1289 Pr [Xe]4f ³ Praseodymium	60 ^{144.24} 3341 1289 Nd [Xe]4f ⁴ 6s ² Neodymium	61 ⁽¹⁴⁵⁾ 3785 1204 Pm [Xe]4f ⁵ 6s ² Promethium	62 ^{150.4} 2064 1345 Sm [Xe]4f ⁶ 6s ² Samarium	63 ^{151.96} 1870 1090 Eu [Xe]4f ⁷ 6s ² Europium	64 ^{157.25} 3530 1585 Gd [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Gadolinium	65 ^{158.9254} 3496 1630 Tb [Xe]4f ⁹ 6s ² Terbium	66 ^{162.50} 2635 1682 Dy [Xe]4f ¹⁰ 6s ² Dysprosium	67 ^{164.9304} 2968 1743 Ho [Xe]4f ¹¹ 6s ² Holmium	68 ^{167.26} 3136 1795 Er [Xe]4f ¹² 6s ² Erbium	69 ^{168.9342} 2220 1818 Tm [Xe]4f ¹³ 6s ² Thulium	70 ^{173.04} 1467 1097 Yb [Xe]4f ¹⁴ 6s ² Ytterbium	71 ^{174.967} 3668 1936 Lu [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² Lutetium
★ 90 ^{232.0381} 5061 2028 Th [Rn]5d ² 7s ² Thorium	91 ^{231.0359} 4402 1405 Pa [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² Protactinium	92 ^{238.029} 4207 1500 U [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² Uranium	93 ^{237.0482} 2370 910 Np [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Neptunium	94 ⁽²⁴⁴⁾ 3503 913 Pu [Rn]5f ⁶ 7s ² Plutonium	95 ⁽²⁴³⁾ 2880 1268 Am [Rn]5f ⁷ 7s ² Americium	96 ⁽²⁴⁷⁾ 1340 13.11 Cm [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Curium	97 ⁽²⁴⁷⁾ 1340 4.3 Bk [Rn]5f ⁷ 6d ² 7s ² Berkelium	98 ⁽²⁵¹⁾ 900 Cf [Rn]5f ¹⁰ 7s ² Californium	99 ⁽²⁵²⁾ Es [Rn]5f ¹¹ 7s ² Einsteinium	100 ⁽²⁵⁷⁾ Fm [Rn]5f ¹² 7s ² Fermium	101 ⁽²⁵⁸⁾ Md [Rn]5f ¹³ 7s ² Mendelevium	102 ⁽²⁵⁹⁾ No [Rn]5f ¹⁴ 7s ² Nobelium	103 ⁽²⁶⁰⁾ Lr [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Lawrencium

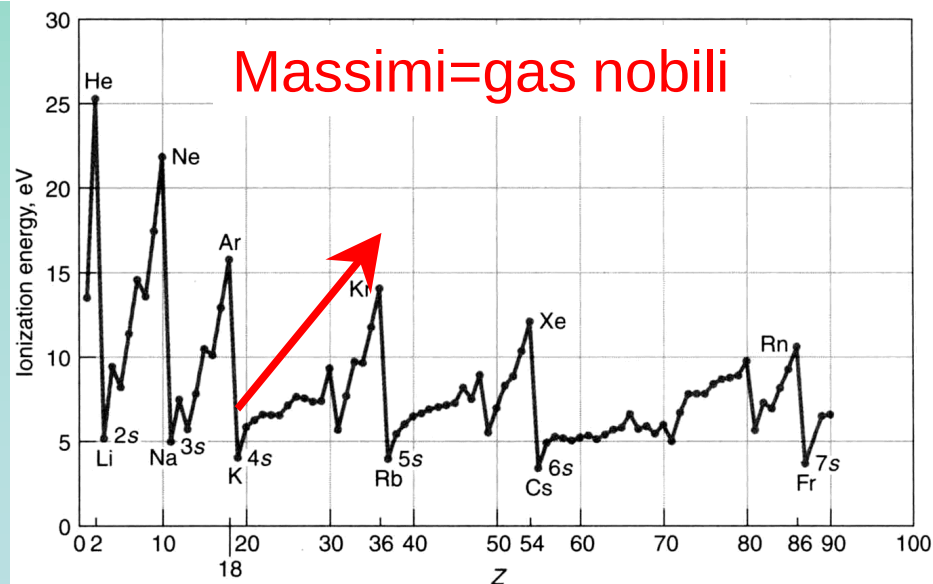
- Il raggio atomico decresce
- lungo ciascuna riga: la carica nucleare efficace aumenta e
- attrae più fortemente gli
- elettroni esterni

- 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

Massimi= metalli alcalini



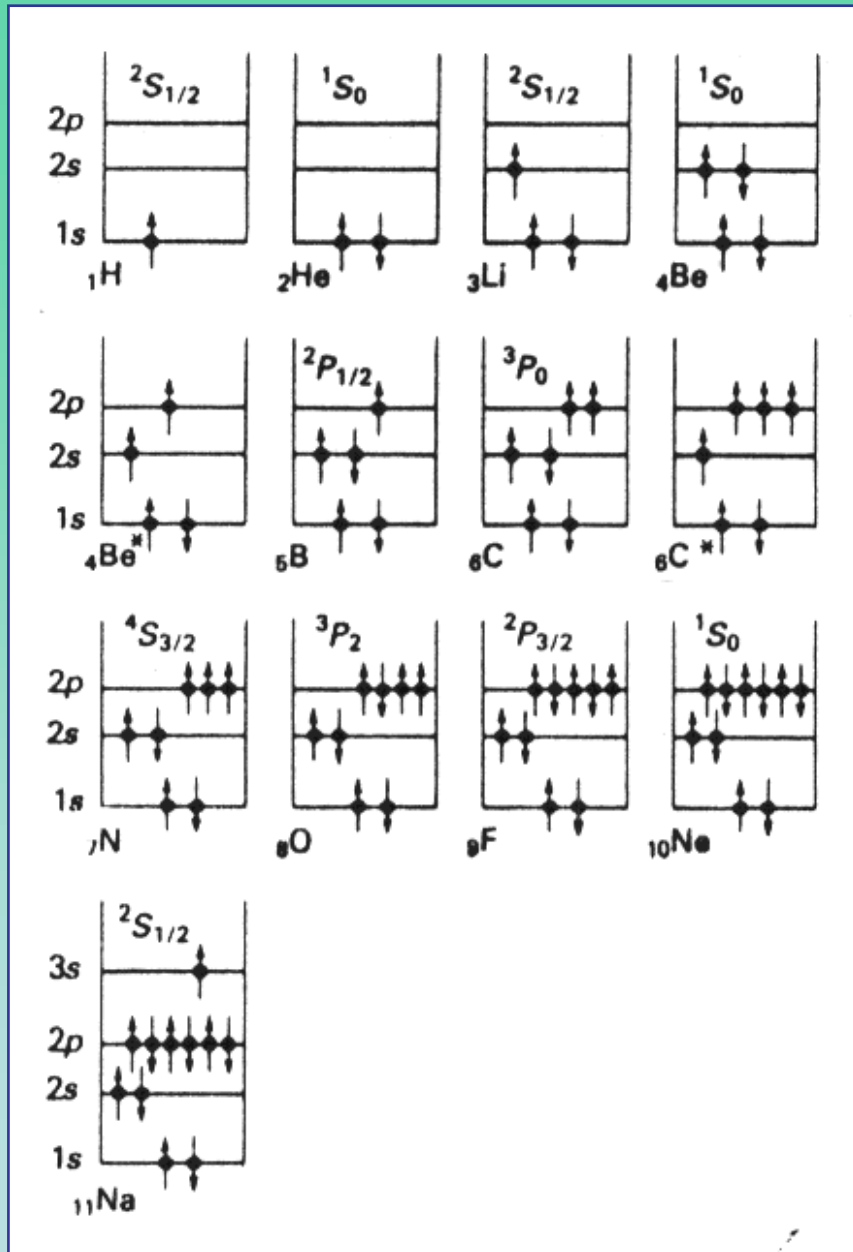
Massimi=gas nobili



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:

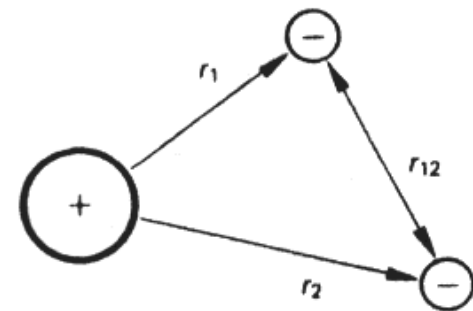
$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$$

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 $\mathbf{r}_j$ anche la variabile di spin definendo una nuova variabile $\mathbf{R}_j$

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

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

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

E_{tot} rappresenta la somma delle energie dei singoli elettroni e la Ψ 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 $\Psi = \Psi_{Q_1}(R_1) \Psi_{Q_2}(R_2)$ come prodotto di una parte spaziale ed una di spin: $\Psi_{Q_k}(R_k) = \psi_{q_k}(r_k) \phi_{m_s}(k)$.

Pertanto la combinazione lineare precedente risulta essere:

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

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 valgono le relazioni:

$$\Sigma_z \equiv \sigma_{z,1} + \sigma_{z,2}$$

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

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

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:

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

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

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 Σ_z e Σ^2 sono:

$$\begin{aligned} \Sigma_z [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) \pm \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] &= 0 \\ \Sigma^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] &= \frac{1}{4} \hbar^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] \\ \Sigma^2 [\phi_{\uparrow}(1) \phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2) \phi_{\downarrow}(1)] &= 0. \end{aligned}$$

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

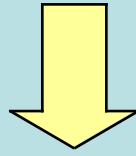
$\Psi_{\text{totale}} = (\text{antisimmetrica}) \times (\text{simmetrica})$ tripletto

In entrambi i casi la Ψ_{totale} é antisimmetrica
(principio di Pauli)

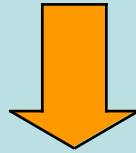
Questo risultato può essere generalizzato per un numero qualsiasi di elettroni:

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

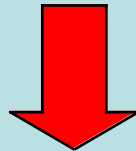
Stati di tripletto di spin.



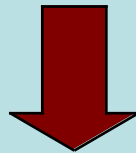
Parte spaziale antisimmetrica.



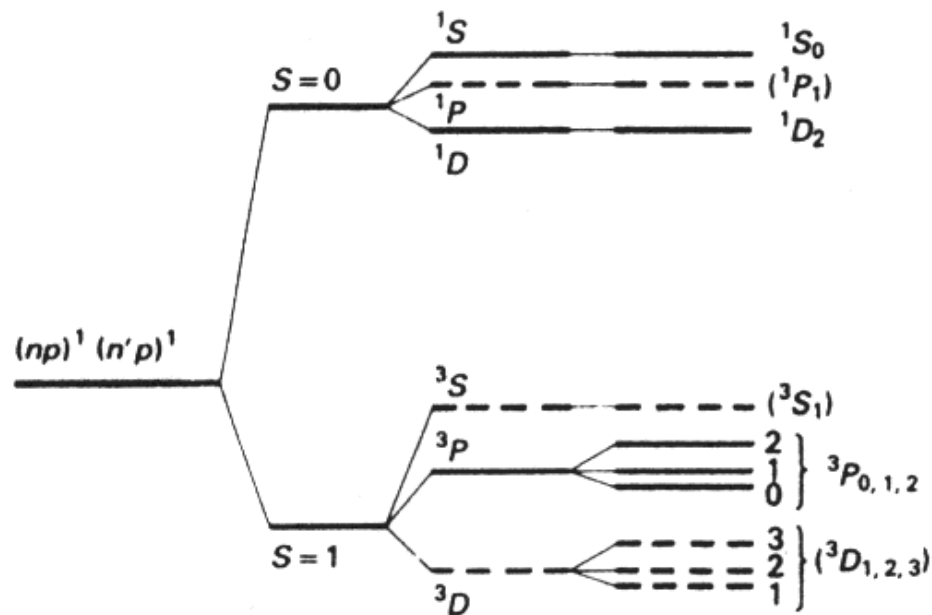
Probabilità nulla di localizzare gli elettroni nello stesso luogo.



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



2^a regola di Hund (massimizzare S)



Accoppiamento di due elettroni p : se gli elettroni sono equivalenti (configurazione np^2) i livelli tratteggiati sono proibiti dal principio di Pauli. Applicando un campo magnetico esterno si ottengono la rimozione della degenerazione su J e un ulteriore allargamento della struttura (non riportato in figura).

regole di selezione

$$\begin{array}{ll}
 \Delta J = 0, \pm 1 & \text{(tranne } (J=0) \rightarrow (J=0)) \\
 \Delta m_J = 0, \pm 1 & \text{(tranne } (m_J=0) \rightarrow (m_J=0) \text{ se } \Delta J = 0) \\
 \left. \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{per l'intero atomo} \\ \text{per i singoli elettroni} \end{array} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \end{array}} \right\} \text{per accoppiamento } LS \\
 \Delta j = 0, \pm 1 & \text{per il singolo elettrone nell'accoppiamento } jj
 \end{array}$$

Sistema di N elettroni (non interagenti)

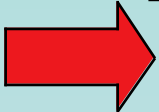
Coordinate	$\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$
Hamiltoniana	$\mathcal{H}^0 = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j$
Eq. di Schroedinger	$\mathcal{H}^0 \Psi = E_{\text{tot}} \Psi$
Funzione d'onda	$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$
Fattorizzazione (di Hartree)	$\psi_{Q_1}(\mathbf{R}_1) \psi_{Q_2}(\mathbf{R}_2)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

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

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 Ψ 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**

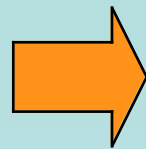
$$\psi_{Q_j}(\mathbf{R}_j)$$

Alla quale è associata una **distribuzione di densità di carica** pari a:

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

Dall'elettrostatica:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\varrho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\tau_j$$



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

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 ψ_{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 si 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:

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

$k=1,2,\dots,n$

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

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

allora il principio di Pauli è automaticamente soddisfatto.

Per le singole funzioni d'onda ψ_{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

