

Struttura elettronica della materia

L'hamiltoniana del sistema di nuclei ed elettroni che alle energie ordinarie costituisce la materia e che, in accordo con la meccanica quantistica, ne definisce completamente la dinamica, può essere scritta nella forma:

$$H = \sum_a h(r_a) + \sum_m h(R_m) + \sum_{a \neq b} \frac{1}{|r_a - r_b|} + \sum_{m \neq n} \frac{z_m z_n}{|R_m - R_n|} - \sum_{m,a} \frac{z_m}{R_m - r_a}$$

trascurando piccoli termini dovuti ad effetti relativistici ed elettrodinamici. m, n sono indici correnti sui nuclei, \mathbf{R} le coordinate nucleari, a, b indici correnti sulle coordinate elettroniche \mathbf{r} ,

$$h(r) = -\frac{\nabla_r^2}{2} + v(r)$$

$$h(R_m) = -\frac{\nabla_{R_m}^2}{2M_m} + V(R_m)$$

e v e V sono campi elettromagnetici esterni. La massa nucleare è superiore di un fattore $10^3 \div 10^5$ alla massa degli elettroni e pertanto la dinamica nucleare è caratterizzata da scale temporali molto più lunghe di quelle della dinamica elettronica.

Possiamo in generale scrivere la funzione d'onda nella forma:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = X(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Se Φ risolve l'equazione

$$\left(\sum_a h(r_a) + \sum_{m \neq n} \frac{z_m z_n}{|R_m - R_n|} - \sum_{m,a} \frac{z_m}{R_m - r_a} + \sum_{a \neq b} \frac{1}{|r_a - r_b|} \right) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

corrispondente alla soluzione stazionaria del moto elettronico fissati i nuclei, e $X(\mathbf{R})$ risolve l'equazione:

$$\left(\sum_m h(R_m) + \epsilon(\mathbf{R}) \right) X(\mathbf{R}) = EX(\mathbf{R})$$

allora:

$$HX(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = EX(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - X(\mathbf{R}) \underbrace{\sum_m h(r_m)}_A \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

quindi $X(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ risolve il problema della dinamica di un sistema di nuclei ed elettroni eccetto per il termine che abbiamo designato A . Tale approssimazione è detta Born-Oppenheimer.

Non discuteremo qui l'entità di tale termine e quindi la validità della Born-Oppenheimer limitandoci qui a rilevare come il termine A giochi un ruolo essenziale nel determinare la dinamica del sistema quando le superfici $\epsilon(\mathbf{R})$ si intersecano o sono vicine fra loro, consentendo il passaggio del sistema nucleare da una superficie all'altra.

La soluzione dell'equazione (1) è tuttavia ancora un problema di notevole complessità.

Prima di tutto, la soluzione del problema è sottoposta al vincolo della statistica dei fermioni, la funzione d'onda Φ deve cioè essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due variabili elettroniche:

$$\Phi(\mathbf{x}) = -P_{a \leftrightarrow b} \Phi(\mathbf{x})$$

dove $P_{a \leftrightarrow b}$ cambia di posto x_a ed x_b . Abbiamo qui introdotto per comodità la variabile $x = (r, s)$ che tiene conto dello spin dell'elettrone insieme alla posizione.

Ricordiamo che ogni operatore di permutazione di N oggetti può essere scritto come prodotto di permutazioni di coppia, ad esempio

$$P_{(1,2,3) \rightarrow (2,3,1)} = P_{2 \leftrightarrow 3} P_{1 \leftrightarrow 2} = P_{1 \leftrightarrow 2} P_{1 \leftrightarrow 3}$$

Tale fattorizzazione non è unica, come mostrato nell'esempio, tuttavia se una fattorizzazione è costituita di un numero pari di fattori tutte le altre lo sono.

Definiamo un operatore A :

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P \sigma_P P$$

dove abbiamo indicato con σ_P la segnatura di P , pari ad 1 se P può essere ottenuto con un numero pari di permutazioni di coppia, -1 altrimenti.

L'operatore A è detto di antisimmetrizzazione, infatti gode della proprietà:

$$P_{a \leftrightarrow b} A f(\mathbf{x}) = -A f(b f x)$$

pertanto, data una qualunque funzione $f(\mathbf{x})$, la funzione $A f(\mathbf{x})$ è antisimmetrica, come caso particolare possibilmente nulla.

L'operatore A è anche idempotente, cioè $AA = A$, infatti considerato un qualunque operatore di permutazione Q avremo

$$QA = \frac{1}{N!} \sum_P \sigma_P QP = \frac{\sigma_Q}{N!} \sum_P P = \sigma_Q A$$

$$AA = \frac{1}{N!} \sum_Q \sigma_Q QA = \frac{1}{N!} \sum_Q \sigma_Q \sigma_Q A = A$$

E' possibile applicare l'operatore A a qualunque funzione di N variabili. Una funzione vantaggiosa è il prodotto di funzioni di singola particella: $\Phi(\mathbf{x}) = \prod_a \phi_a(x_a)$. L'applicazione di A a questo tipo di funzione porta ad $N!$ prodotti ed è equivalente all'espansione del determinante di Slater:

$$A \prod_a \phi_a(x_a) = \frac{1}{N!} \det Z$$

$$Z_{ij} = \phi_i(x_j)$$

esercizio 1 Mostrare che se due funzioni qualunque ϕ_a e ϕ_b del prodotto Φ sono uguali allora $A\Phi$ è nullo. Mostrare che se una qualunque delle funzioni ϕ_a che compongono il prodotto è combinazione lineare delle altre allora $A\Phi$ è nullo.

Nel seguito, assumeremo che la base di funzioni di singola particella ϕ_i sia ortonormale, ovvero $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

La funzione

$$\rho^{(1)}(y) = \int \Phi(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}) \sum_a \delta(y - x_a) d\mathbf{x}$$

rappresenta la somma delle probabilità di trovare ciascuno degli elettroni nella posizione y e pertanto corrisponde al concetto di densità elettronica del sistema.

Dato un operatore moltiplicativo, il suo valore di aspettazione sulla funzione Φ può essere scritto in termini della sua sola densità elettronica:

$$\int \Phi(\mathbf{x}) \sum_a V(x_a) \Phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int V(x) \rho^{(1)}(x) dx$$

Si può estendere il concetto di densità elettronica in modo da ottenere il valore di aspettazione di operatori più complessi.

$$\rho_2(y_1, y_2) = \int \Phi(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}) \sum_{a,b} \delta(x_a - y_1) \delta(x_b - y_2) d\mathbf{x}$$

Tutti gli operatori moltiplicativi dipendenti da due coordinate possono essere calcolati sulla base della densità ρ_2 . Per esempio, per l'operatore $\frac{1}{|r_a - r_b|}$ vale

$$\int \Phi(\mathbf{x}) \sum_{a,b} \frac{1}{|r_a - r_b|} \Phi(\mathbf{x}) = \int \rho_2(y_1, y_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} dy_1 dy_2$$

tale funzione rappresenta la probabilità di trovare contemporaneamente un elettrone in y_1 ed uno in y_2 . Per tenere conto dell'esistenza di operatori non moltiplicativi introduciamo la funzione

$$\rho_1(y, y') = \int \Phi(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}') \sum_a \delta(x_a - y) \delta(x'_a - y') d(\mathbf{x} = \mathbf{x}')$$

dove con la notazione $d(\mathbf{x} = \mathbf{x}')$ abbiamo voluto indicare che l'integrazione va fatta dopo aver posto $\mathbf{x} = \mathbf{x}'$ ovvero:

$$d(\mathbf{x} = \mathbf{x}') = \prod_a \delta(x_a - x'_a) d\mathbf{x} d\mathbf{x}'$$

Ad esempio, per l'operatore $h(x)$ che contiene l'operatore differenziale ∇_r^2 abbiamo

$$\int \Phi(\mathbf{x}) \sum_a h(x_a) \Phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int h(x') \rho_1(x, x') d(x = x')$$

L'hamiltoniana da noi introdotta nell'eq. (1) non contiene operatori che dipendano da più di due coordinate, ragion per cui, conoscendo le funzioni densità sopra descritte possiamo in principio calcolarne il valore di aspettazione dell'energia.

Calcoliamo le funzioni densità per le funzioni $\Phi(\mathbf{x})$ monodeterminanti, ovvero che si possono esprimere in termini di un solo determinante di Slater. Innanzitutto il fattore di normalizzazione:

$$\begin{aligned} \int (A \prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) d\mathbf{x} &= \int (\prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{N!} \int (\prod_a \phi_a(x_a)) \sum_P (\sigma_P P \prod_a \phi_a(x_a)) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

ma

$$\int (\prod_a \phi_a(x_a)) P (\prod_a \phi_a(x_a)) = \begin{cases} 1 & \text{se } P = I \\ 0 & \text{se } P \neq I \end{cases}$$

Ragion per cui il fattore di normalizzazione vale $\sqrt{N!}$. Calcoliamo ora $\rho_1(x)$, procedendo come sopra avremo:

$$\rho_1(y) = N! \int (\prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) \sum_a \delta(y - x_a) d\mathbf{x}$$

ma

$$\int \left(\prod_a \phi_a(x_a) \right) P \left(\prod_a \phi_a(x_a) \right) \delta(y - x_b) = \begin{cases} \phi_b(x_b) \phi_b(x_b) & \text{se } P = I \\ 0 & \text{se } P \neq I \end{cases}$$

ragion per cui

$$\rho_1(x) = \sum_a \phi_a(x) \phi_a(x).$$

Come si vede, pertanto, l'espressione di ρ_1 contiene solo N termini.

Possiamo passare al calcolo di $\rho_2(y_1, y_2)$, tenendo in mente che:

$$\int \left(\prod_a \phi_a(x_a) \right) P \left(\prod_a \phi_a(x_a) \right) \delta(y_1 - x_b) \delta(y_2 - x_c) = \begin{cases} \phi_b(x_b) \phi_b(x_b) \phi_c(x_c) \phi_c(x_c) & \text{se } P = I \\ \phi_b(x_c) \phi_c(x_b) & \text{se } P = P_{b \leftrightarrow c} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

abbiamo

$$\rho_2(x_1, x_2) = \sum_{a,b} \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) - \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \phi_b(x_1) \phi_a(x_2)$$

Ancora avremo:

$$\rho_1(x, x') = \sum_a \phi_a(x) \phi_a(x')$$

Inoltre, nel caso specifico di una funzione d'onda monodeterminantale valgono le relazioni:

$$\int \rho_1(x, x'') \rho_1(x'', x') dx'' = \sum_{a,b} \phi_a(x) \langle \phi_a(x'') | \phi_b(x'') \rangle \phi_b(x') = \rho_1(x, x')$$

e

$$\rho_2(x_1, x_2) = \rho_1(x_1, x_1) \rho_1(x_2, x_2) - \rho_1(x_1, x_2) \rho_1(x_2, x_1)$$

la prima essendo ancora una volta una condizione di idempotenza su ρ_1 vista come operatore.

Pertanto, quando Φ è ristretta ad una forma monodeterminantale, l'energia associata è data da:

$$E(\phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{m,n}' \frac{z_m z_n}{|R_m - R_n|} + \sum_a \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle - \sum_{m,a} \left\langle \phi_a \left| \frac{z_m}{R_m - r} \right| \phi_a \right\rangle \\ + \sum_{a,b} \left(\left\langle \phi_a(r) \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_a(r) \phi_b(r') \right\rangle - \left\langle \phi_a(r) \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_b(r) \phi_a(r') \right\rangle \right)$$

Applicando il principio variazionale, si deve minimizzare il valore di $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ con il vincolo $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Si può tradurre il vincolo su Φ in un vincolo di ortonormalità sugli orbitali occupati: $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. L'applicazione del vincolo di normalità attraverso il metodo dei moltiplicatori di Lagrange porta immediatamente ad un set di equazioni, note come equazioni Hartree-Fock (HF) interessanti sia sotto l'aspetto del calcolo che interpretativo.

$$L(\phi) = E(\phi) - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} (\langle \phi_a | \phi_b \rangle - \delta_{ab})$$

Derivando adesso rispetto alla variabile $\langle \phi_a |$:

$$(h + V + G + K) \phi_a = \sum_b \epsilon_{ab} \phi_b$$

Dove abbiamo denotato con G e K le interazioni bielettroniche:

$$K\phi_a = \sum_b \left\langle \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r-r'} \right| \phi_a(r') \right\rangle \phi_b(r) \quad \text{scambio}$$

$$G\phi_a = \sum_b \left\langle \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r-r'} \right| \phi_b(r') \right\rangle \phi_a(r) \quad \text{coulombiano}$$

Tenendo conto dell'invarianza della funzione d'onda per trasformazioni unitarie degli orbitali occupati ϕ_b , è sempre possibile effettuare una tale trasformazione in modo da rendere ϵ_{ab} diagonale e riscrivere le equazioni HF nella forma consueta:

$$(h + V + G + K)\phi_a = \epsilon_a \phi_a$$

che ha la forma di una equazione di Shrödinger per l'elettrone in cui compare una interazione effettiva con gli altri $N-1$ elettroni. L'interazione che abbiamo denominato coulombiana è proprio l'energia potenziale prevista per un elettrone che si muove nel campo della densità elettronica del sistema. Il termine di scambio è invece peculiare dei sistemi fermionici, reinterpreta cioè la simmetria della funzione d'onda in termini di interazioni nelle equazioni di singola particella.

La forma sopra proposta per le equazioni di HF è inadatta all'uso per il calcolo computerizzato. La forma usata per il calcolo si ottiene espandendo gli orbitali ϕ_a su una base orbitale e_b tramite la consueta espressione

$$\phi_a = \sum_i e_i \mathbf{C}_i^a$$

dove le colonne di \mathbf{C} : $\mathbf{C}_i^a = \langle \phi_a | e_i \rangle$ sono appunto i coefficienti dell'espansione. Tale base è per necessità troncata e pertanto l'espansione è solo un sottinsieme dei valori che ϕ può fisicamente assumere.

E' possibile riesprimere tutti gli operatori che abbiamo incontrato sotto forma matriciale:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{ij} &= \langle e_i | h | e_j \rangle \\ \mathbf{V}_{ij} &= \langle e_i | V | e_j \rangle \\ \mathbf{B}_{ijkl} &= \left\langle e_i e_j \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| e_k e_l \right\rangle \end{aligned}$$

e i valori di aspettazione delle componenti dell'hamiltoniana sotto forma di prodotti matriciali:

$$\begin{aligned} \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle &= \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a \mathbf{h}_{ij} \mathbf{C}_j^a \\ \langle \phi_a | V | \phi_b \rangle &= \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a \mathbf{V}_{ij} \mathbf{C}_j^b \\ \left\langle \phi_a \phi_b \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_a \phi_b \right\rangle &= \sum_{ijkl} \mathbf{C}_i^a \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^a \mathbf{C}_l^b \\ \left\langle \phi_a \phi_b \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_b \phi_a \right\rangle &= \sum_{ijkl} \mathbf{C}_i^a \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^b \mathbf{C}_l^a \end{aligned}$$

come prima, possiamo ridenominare:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{ik} &= \sum_{jl} \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_l^b \\ \mathbf{K}_{il} &= \sum_{jk} \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^b \end{aligned}$$

e ridurre il valore di aspettazione dell'hamiltoniana all'espressione

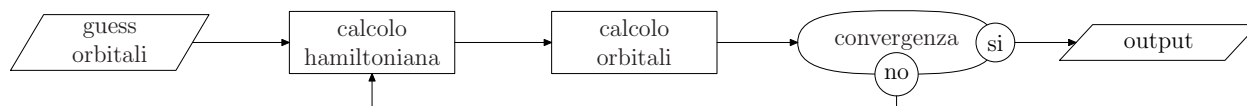
$$E(\phi) = E(\mathbf{C}) = \sum_a \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a (\mathbf{h}_{ij} + \mathbf{V}_{ij} + \mathbf{G}_{ij} + \mathbf{K}_{ij}) \mathbf{C}_j^a$$

Come prima la minimizzazione dell'energia porta ad orbitali, cioè funzioni di singola particella determinate da una equazione agli autovalori, ma questa volta in forma matriciale

$$(\mathbb{h} + \mathbb{V} + \mathbb{G} + \mathbb{K})\mathbb{C}^a = \epsilon_a \mathbb{C}^a$$

e quindi risolubile con i consueti metodi dell'algebra lineare.

E' necessario notare che le matrici \mathbb{G} e \mathbb{K} sono espresse in termini di interazione tra orbitali, quindi in relazione alle soluzioni medesime. Per questo la soluzione delle equazioni HF passa attraverso un metodo iterativo fino ad autoconsistenza. Questo consiste nell'iniziare il calcolo con un guess, cioè da funzioni orbitaliche dettate da prescrizioni di natura fisica. In base al guess, vengono iterativamente costruiti l'hamiltoniana di singola particella e le soluzioni derivanti fino a convergenza, cioè fino a quando la soluzione non muta apprezzabilmente tra una iterazione e la successiva.



La differenza tra l'energia del sistema per funzioni d'onda con rappresentazione completa e l'energia del sistema sotto l'assunzione che la funzione d'onda abbia una rappresentazione monodeterminante è detta energia di correlazione. Tale energia rappresenta una frazione pari circa a 0.1 dell'energia di legame complessiva in sistemi a guscio chiuso, cioè per i quali ogni orbitale è occupato da due elettroni, ragion per cui, in questi casi, l'energia del calcolo HF costituisce una buona approssimazione. Così non è invece per sistemi a guscio aperto, per esempio in vicinanza di transizioni nella struttura chimica del sistema.

Per piccoli sistemi si può effettuare un calcolo della struttura elettronica del sistema espandendo la funzione d'onda in più determinanti, ricordiamo tuttavia che il numero di determinanti di N particelle che si possono formare a partire da n funzioni di base è pari a $\binom{n}{N}$ e pertanto cresce assai rapidamente con le dimensioni del sistema.

La teoria del funzionale densità assicura che l'energia dello stato fondamentale di un sistema di N elettroni è un funzionale della densità di singola particella. Non esiste una espressione analitica esatta di tale funzionale ma ne sono state tracciate diverse approssimazioni. Pertanto, per l'energia di correlazione avremo:

$$E_{\text{corr}} = \int F(\rho(x))dx$$

che in genere può essere calcolata con buona efficienza anche per sistemi di grandi dimensioni.

Consideriamo adesso un cristallo. Possiamo in genere risolvere il problema della struttura elettronica del sistema con le stesse tecniche sopra descritte, con l'avvertenza che non possiamo trattare l'intero sistema, poichè di dimensioni infinite.

Sia nota la densità elettronica del sistema. Come per i sistemi molecolari chiamiamo orbitali le funzioni soluzione dell'hamiltoniana HF sopra descritta e dipendente solo dalla densità del sistema.

Scriviamo per semplicità tale equazione:

$$\left(\frac{\nabla_r^2}{2} + v(r)\right)\phi(r) = \epsilon\phi(r)$$

e notiamo che necessariamente l'hamiltoniana $\frac{\nabla_r^2}{2} + v(r)$ è dotata della stessa simmetria del reticolo, ovvero commuta con gli operatori di traslazione caratteristici del reticolo. Dai principi base della meccanica quantistica è pertanto possibile asserire che gli autospazi dell'hamiltoniana sono anche autospazi per gli operatori di traslazione del reticolo o, nella forma del teorema di Bloch, che è sempre possibile esprimere le soluzioni dell'equazione di Shrödinger per l'elettrone nel cristallo nella forma:

$$\phi(r) = \psi(r)e^{ikr}$$

dove ψ è dotata della stessa periodicità del cristallo. Possiamo notare che la funzione ϕ non cambia se $k \rightarrow k + K$ quando K è uno dei vettori del reticolo inverso del cristallo.

È possibile pertanto restringere l'insieme dei valori di interesse del vettore d'onda k alla prima zona di Brillouin. In più la forma a blocchi dell'hamiltoniana:

$$\langle \phi_k | H | \phi_{k'} \rangle = 0 \text{ se } k \neq k'$$

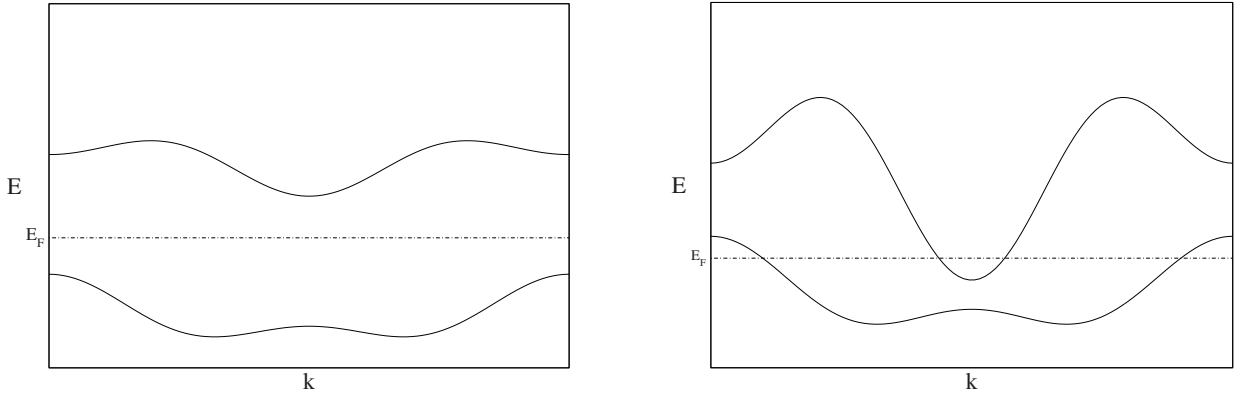
consente di ridurre la complessità del calcolo della struttura elettronica del cristallo. Fissato k l'equazione hamiltoniana di singola particella ha soluzioni che possiamo numerare:

$$H\phi_{k,n} = \epsilon(k,n)\phi_{k,n}$$

Denominiamo bande l'insieme dei valori che $\epsilon(k,n)$ può assumere fissato n .

Il sistema di livelli ottenuti dalla soluzione delle equazioni di singola particella e che possiamo denominare, in analogia a quanto fatto per i sistemi molecolari, orbitali andrà occupato in base alla statistica di Fermi-Dirac e sarà in particolare dipendente dalla temperatura del sistema.

Viene detto energia di Fermi (E_F) il valore assunto dal potenziale chimico dell'elettrone per il sistema in considerazione alla temperatura di 0 K. Dipendentemente dal sistema in esame, l'energia di Fermi può trovarsi in un gap, ovvero un intervallo di energie che nessuna banda assume, nel qual caso il sistema è detto isolante oppure può essere immersa in una o più bande, nel qual caso il sistema è detto conduttore, per motivi che vedremo in seguito.



Nei sistemi isolanti, il valore di occupazione a temperatura nulla è uguale per ogni livello della banda ed indipendente dal valore del vettore d'onda k . Ovvero, tutta la banda è occupata o non occupata. Le equazioni di singola particella possono allora essere risolte indipendentemente per ogni valore di k di un prescelto campionamento della prima zona di Brillouin.

Diversamente, per i conduttori, il valore di occupazione dei livelli delle bande dipende dalla geometria delle intersezioni delle superfici $\epsilon(k,n) = E_F$. Poiché l'insieme dei livelli occupati partecipa alla determinazione dell'hamiltoniana, la soluzione delle equazioni per la struttura elettronica dei conduttori è soggetta a maggiori difficoltà.

1. Soluzioni

1. Infatti, se ϕ_a e ϕ_b sono uguali, allora $P_{a \leftrightarrow b} \Phi(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{x})$, ma Φ è antisimmetrica, ovvero $P_{a \leftrightarrow b} \Phi(\mathbf{x}) = -\Phi(\mathbf{x})$, pertanto Φ è nulla. Senza perdita di generalità posso supporre che la funzione ϕ_N sia combinazione delle precedenti: $\phi_N = \sum_{a=1}^{N-1} c_a \phi_a$. Allora anche il prodotto $\prod_a \phi_a(x_a)$ può essere fattorizzato nella forma:

$$\prod_{a=1}^N \phi_a(x_a) = \sum_{b=1}^{N-1} (c_b \phi_b(x_N)) \prod_{a=1}^{N-1} \phi_a(x_a)$$

Ciascuno dei prodotti nella somma contiene la stessa funzione ϕ_b che opera su x_a e su x_b , pertanto si annulla quando antisimmetrizzato, come dimostrato sopra.