L’equazione di Schrödinger ha soluzione chiusa solo quando ho un elettrone. A due elettroni devo già approssimare. Le approssimazioni usate sono:

* **Born-Oppenheimer**: nucleo non si muove, elettroni sono nuvole di punti
* **Hartree-Fock**: **particelle** **nel campo medio delle altre**. Ogni autofunzione dell’energia è descritta come un determinante di Slater di una singola funzione d’onda. Quindi incapsulo più funzioni d’onda in un determinante. Applico dei constraint: l’**autovalore** deve essere **reale**.
  + Lungo le righe gli orbitali, lungo le colonne gli elettroni. Quindi è un **prodotto di orbitali**.  
    Gli orbitali sono **ortonormali** **base**. Un’orbitale può essere trovato se conosco gli altri, per questo si chiama **SCF**.

**Principio variazionale:** con l’approssimazione avrò sempre valor medio dell’energia maggiore di quello vero. **Minimizzo il valor medio in funzione degli orbitali della funzione d’onda**. Non arriverò mai comunque al valore vero, dato che perdo l’energia di correlazione elettronica.

Problema di **ottimizzazione**: definisco l’operatore di **Fock** come somma dell’**hamiltoniano** sul singolo elettrone, integrale di **coulomb** (repulsione tra elettroni) e integrale di **scambio** (effetto quantistico).

L’operatore di Fock esprime la variazione dell’energia. Gli **orbitali** (che sono la mia incognita) sono gli **autovalori di Fock**.

**Roothan:** prendiamo un set di funzioni di base, esprimiamo gli orbitali come combinazione lineare di queste funzioni. LCAO. Le funzioni di base devono essere integrabili computazionalmente.

**SCF** è iterativa: costruisco la matrice di Fock, trovo autovalori, aggiorno con i nuovi orbitali, ripeto.

Il vantaggio delle gaussiane rispetto a Slater, è che la derivata è ben definita in 0, e tende a 0 più velocemente. Vicino al nucleo mi comporto meglio con le gaussiane, lontano meglio Slater.

**Vantaggio gaussiane**: integrare un prodotto di due gaussiane al prezzo di una.

Nel minimo l’energia cambia solo rispetto alle coordinate nucleari.

Double zeta basis set: doppio delle funzioni del basis set minimo.

Split valence basis set: uso double zeta per elettroni esterni, funzione singola per quelli interni.