Plik zawiera kilka zadań mających ułatwić opanowanie materiału wymaganego na drugim kolokwium (23.01.2017). Na piątkowych zajęciach (20.01.2017) dokończę DFT (zresztą docelowo ma to przyspieszyć przerobienie przez Was drugiego zadania), po czym możemy zrobić konsultacje i omówić poniższe zadania.

ZADANIE 1.
Trochę gimnastyki z wyznacznikami Slatera. Poniżej przyjęte oznaczenia: $\hat{\mathcal{O}}_1 = \sum_i^N \hat{h}(i)$, $\hat{h}(i)$ *– operator 1-elektronowy działający na i-ty elektron,* $|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle$ *– jakiś wyznacznik Slatera,* $|\psi_1^3\rangle$ *–* $|\psi_0\rangle$*, w którym zastąpiono spinorbital* χ_1 *przez* χ_3*,* $|\psi_{12}^{34}\rangle$ *– jak poprzednio, ale dodatkowo zamieniono też* χ_2 *na* χ_4*,* $\langle a|\hat{h}|b\rangle$ *– uproszczona konwencja zapisu całki* $\langle\chi_a|\hat{h}|\chi_b\rangle$*.*

Pokaż, że $\langle\psi_0|\hat{\mathcal{O}}_1|\psi_1^3\rangle = \langle 1|\hat{h}|3\rangle$.

Pokaż, że $\langle\psi_{12}^{34}|\hat{\mathcal{O}}_1|\psi_{12}^{34}\rangle = \langle 3|\hat{h}|3\rangle + \langle 4|\hat{h}|4\rangle$.

Pokaż, że $\langle\psi_0|\hat{\mathcal{O}}_1|\psi_{12}^{34}\rangle = 0$.

UWAGA: Wszystkie spinorbitale są są ortonormalne.

ZADANIE 2.
Wyprowadź równania Kohna-Shama ($\{-\frac{1}{2}\Delta + v + \hat{v}_{coul} + \hat{v}_{xc}\}\chi_a = \epsilon_a \chi_a$) metodą mnożników nieoznaczonych Lagrange'a. Jest to układ równań na najbardziej optymalne orbitale Kohna-Shama χ_a.
Wyjdź od funkcji:

$$f[\{\chi_a\}] = -\frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N} \langle \chi_a|\Delta|\chi_a\rangle + \sum_{a=1}^{N} \langle \chi_a|v|\chi_a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b=1}^{N} \langle \chi_a|\hat{J}_b|\chi_a\rangle + E_{xc}[\rho]$$

Jako więzy przyjmij ortonormalność orbitali (jak w Hartree-Focku). Ponadto:

$$\begin{aligned}
\hat{v}_{coul} &= \sum_{b=1}^{N} \hat{J}_b \\
\hat{J}_b &= \int d\vec{x}_2 \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_2) \\
\hat{v}_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\
\delta E_{xc} &= \int d\vec{r} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \delta\rho[\vec{r}]
\end{aligned}$$

ZADANIE 3.

Wśród poprawek relatywistycznych do energii poziomów energetycznych w atomach i cząsteczkach stosunkowo prostą do policzenia jest poprawka do energii kinetycznej. Ma ona postać: $\hat{H}_{kin} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3c^2}$, *gdzie:* $\hat{p} = -i\hbar\nabla_e$ *– operator pędu,* $m_e = 1[a.u.]$ *– masa elektronu,* $c = 137.[a.u]$ *– szybkość światła w prózni. Policz poprawkę (pierwszego rzędu) relatywistyczną do energii kinetycznej atomu wodoru w stanie podstawowym. Potraktuj* $\hat{H}_{kin}$ *jako zaburzenie. Układem niezaburzonym jest po prostu atom wodoru – nierelatywistyczny, z nieruchomym jądrem, z funkcją falową* $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$.

Kilka wskazówek:

(a) Operator $\hat{p}^4$ można rozbić na iloczyn $\hat{p}^2\hat{p}^2$.

(b) Jednym $\hat{p}^2$ można zadziałać na bra (w lewo), drugim na ket (w prawo).

(c) Alternatywnie można też skorzystać z faktu, że $E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = (\frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{r})\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$.

(d) Czyli da się sprowadzić problem do całek, które już liczyliśmy.