

Estructura de la Materia 3

Serie 7: Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT)

1. Cuál de las siguientes formas es una funcional?

a) $F[f(x)] = \text{sen}(f(x))$

b) $F[f(x)] = \int_0^{10} dx f(x)$

c) $F[f(x)] = \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=3}$

2. a) Evaluar la energía cinética en el *modelo de Thomas-Fermi* con $T^{TF} = a_S \int d^3\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r})$ $a_S = 3(3\pi^2)^{2/3}/10$, para los siguientes casos: a) del átomo de hidrógeno; b) la partícula de masa \mathbf{m} en una dimensión en un potencial armónico de constante elástica κ , $v(x) = \kappa x^2/2$; c) idem el punto anterior en un potencial impulso $v(x) = A\delta(x)$ ($A=\text{cte}$). Estimar los errores porcentuales en cada caso.

3. Escriba $F[\rho]$ para un solo electrón.

4. Escriba la energía cinética T_S para un sistema KS. Probar que $T \geq T_S$.

5. Defina los signos de cada una de las magnitudes: E , T , V_{ee} , V , U , E_X y E_C para átomos o moléculas.

6. Escriba la fórmula que permite extraer $v_S(\mathbf{r})$ a partir de $\rho(\mathbf{r})$ para el átomo de helio. Puede explicar porqué, esta no nos dice nada acerca de $v_{XS}[\rho](\mathbf{r})$ para un sistema no polarizado?

7. Porqué el potencial KS para el átomo de helio es menos profundo que el original $-2/r$ según se observa en la figura.

8. Cúal es la E_{XC} para el sistema de un electrón?

9. Puede escribirse la energía total como suma de los autovalores de Kohn-Sham (KS)? Exprese las correcciones a la energía respecto a su consideración como suma de los autovalores de la ecuación KS (recuerde el caso HF)

10. Expresar el valor esperado del Hamiltoniano ($H = T + V + V_{ee}$) en un determinante

de KS Utilice ese resultado para mostrar que la energía de correlación en el marco de la DFT es siempre negativa.

11. a) Considere la expresión de la energía DFT y la ecuación de autovalores de Kohn-Sham (KS). La interpretación física de los autovalores en la teoría KS es difícil. No obstante hay una forma de hacerlo dentro del marco de la teoría. Para observarlo, escriba la densidad

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

donde los n_i son las ocupaciones, usualmente se los toma como 1 and 0 para los ocupados y los vacíos, respectivamente. No obstante, si los consideraremos como variables y calculamos las derivadas $\frac{dE}{dn_i}$ donde E es la funcional de la energía DFT se obtiene una relación con los autovalores (Teorema de Janak); b) Considere el estado ocupado de más alta energía e intégrele. Cuál es su significado físico? Nota: recuerde que para Hartree-Fock, existe el teorema de Koopman, pero no hay tal para DFT.

