

Estructura de la materia 3
Serie 5 - Teoría del Funcional de la Densidad
Cátedra: Diego Alcoba.
2do Cuatrimestre 2024

1. Indique cuál de las siguientes formas es un funcional:

1.1. $F[f(x)] = \sin(f(x))$

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

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

2. Evalúe la energía cinética en el *modelo de Thomas-Fermi* con $T^{TF} = a_s \int d^3\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r})$ y $a_s = 3(3\pi^2)^{2/3}/10$ y estime los errores porcentuales para los siguientes casos:

2.1. El átomo de hidrógeno.

2.2. Una partícula de masa m en una dimensión en un potencial armónico de constante elástica k , $v(x) = kx^2/2$.

2.3. Una partícula de masa m en una dimensión en un potencial impulso, $v(x) = A\delta(x)$ con A una constante.

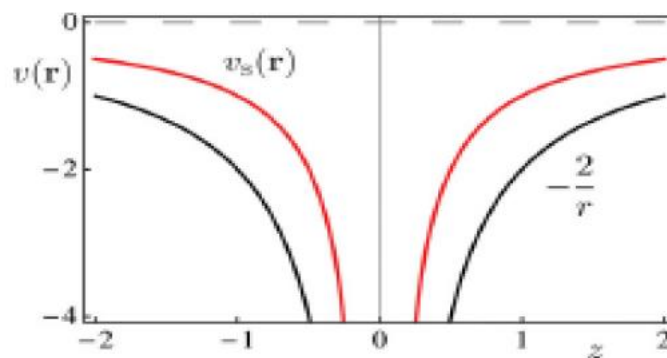
3. Escriba $F[\rho]$ para un solo electrón.

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 las razones por las cuales ésta 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. Cuál es la E_{xs} 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 en el contexto de la teoría 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 n_i son las ocupaciones, que usualmente toman valores 1 o 0 para los ocupados y los vacíos, respectivamente. No obstante, si se los considera como variables y se calculan las derivadas $\frac{dE}{dn_i}$ donde E es el 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.