

CHAPITRE 6. DFT

Exercices

1. Donner la définition plus précise de la dérivée fonctionnelle que vous savez.

I. AB INITIO

2. Développez l'expression pour la moyenne d'un opérateur deux particule dans un état donné par un "Slater determinant".
3. Prouvez "Koopman's théorème". (Négligez cette exercice si vous êtes trop occupés.)

II. THOMAS-FERMI THEORY

4. Une modèle d'atome plus simple

- (a) Calculez l'énergie pour un gaz *uniform* de Z électrons confiné dans une sphère de rayon R et avec charge $+Z$ au centre de la sphère.
- (b) Calculez l'énergie cinétique des électrons si chaque électron est confiné dans une sphère de rayon a . Supposez que $Za^3 = R^3$.
- (c) Minimisez par rapport au rayon et obtenez une expression pour le rayon et l'énergie.
- (d) Écrivez le résultat en termes du rayon et l'énergie du modèle de Bohr.

5. Fonctionnelle cinétique

- (a) Développez l'expression pour l'énergie cinétique en fonction de la densité dans le modèle Thomas-Fermi en supposant que il y a *seulement un* électron par état (le cas "spin polarized").
- (b) Évaluez l'énergie cinétique pour la densité donnée par l'état 1s d'hydrogène.

- (c) Fait comparaison avec l'énergie cinétique donné par l'expression $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$ où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique.

6. Théorème virial

- (a) En supposant que $n(\mathbf{r})$ est la solution de l'équation Thomas-Fermi (ca veut dire que il minimise la fonctionnelle d'énergie Thomas-Fermi, $E_{TF}[n]$), définissez $n_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 n(\lambda \mathbf{r})$. Prouvez que:

$$E_{TF}[n_\lambda] = \lambda^2 T_{TF}[n] + \lambda U_{TF}[n]$$

- (b) En utilisant le fait que $\lambda = 1$ au minimum (pourquoi?), développez un théorème virial qui lie l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

7. L'énergie d'une atom dans le théorie Thomas-Fermi

Pour un système avec symétrie sphérique:

- (a) Prouvez que

$$\int_0^\infty \frac{\Psi(x)^{5/2}}{\sqrt{x}} dx = -\frac{5}{7} \Psi'(0)$$

- (b) En utilisant cet résultat et le fait que $\Psi'(0) = -1.5881$, quelle est l'énergie cinétique pour les électrons d'un atome?
- (c) En utilisant le théorème virial, quelle est l'énergie totale?
- (d) Faites une comparaison pour l'hydrogène.