

## CHAPITRE 6. DFT

### Exercices

1. Prouve que  $\frac{\delta f[n]g[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta f[n]}{\delta n(\mathbf{r})}g[n] + f[n]\frac{\delta g[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ .
2. Détermine  $\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int (\Delta n(\mathbf{s}))^2 ds$ .
3. Détermine  $\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int \frac{n(\mathbf{s}_1)n(\mathbf{s}_2)}{|\mathbf{s}_1-\mathbf{s}_2|} d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2$

#### I. AB INITIO

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

#### II. THOMAS-FERMI THEORY

#### 6. Une modele d'atom plus simple

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

#### 7. Fonctionale 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) Évaluer l'énergie cinétique pour la densité donnée par l'état 1s d'hydrogène.
- (c) Faites comparaison avec l'énergie cinétique donnée par l'expression  $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$  où  $\hat{T}$  est l'opérateur d'énergie cinétique.

### 8. Théorème virial

- (a) En supposant que  $n(\mathbf{r})$  est la solution de l'équation Thomas-Fermi (ce qui veut dire qu'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.

### 9. L'énergie d'un atome dans la 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 ce 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.

## III. CLASSICAL DFT

10. **Prouve la Gibbs's inequality**  $x \ln(x) \geq x - 1$ .

11. **La densité locale d'un fluide** Prouvez que la densité locale dans un système sans champ extérieur (et avec une potentielle qui dépend seulement sur la distance entre les particules) est homogène.

12. **Gaz parfait** Dérivez le DFT fonctionnel pour un gaz parfait comme dans la conférence: ajoutez toutes les étapes.
13. **DFT pour un petit volume** Il y a un champ qui vaut infini dehors un volume  $V$  et qui vaut arbitraire dans le volume. Le volume est si petit qu'il peut tenir un atom au maximum. Deriver le résultat exacte pour la fonctionnelle  $F[\rho]$ :
- Développer la fonction de partition dans l'ensemble grand canonique.
  - En utilisant ce résultat, développez l'expression pour la densité locale moyenne.
  - Trouver l'expression pour la champ en termes de la densité locale.
  - Substitue pour le champ dans l'équation Euler-Lagrange. Intégrez pour avoir la fonctionnelle  $F[\rho]$ .
14. **La MWDA** La modèle MWDA et définie par ces conditions:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{\rho}V} F_{ex}[\rho] &= \frac{1}{\hat{\rho}_{MWDA}V} F_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \equiv \frac{1}{\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]} f_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \equiv \psi_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \\ \lim_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \bar{\rho}} \frac{\delta^2 \beta F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} &= -c_2^{(PY)}(r_{12}; \bar{\rho}), \quad \bar{\rho} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \hat{\rho}_{MWDA}[\rho] &= \frac{1}{\bar{\rho}V} \int w_{MWDA}(r_{12}; \hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\int w_{MWDA}(r; \hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) d\mathbf{r} = 1 \end{aligned}$$

Trouvez la forme explicite de la fonction de poids,  $w_{MWDA}$ .

15. **Mon premier calcul DFT** En utilisant la modèle de van der Waals,

$$\Omega[\rho] = \int \left( \omega(\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} K (\nabla \rho(\mathbf{r}))^2 \right) d\mathbf{r}$$

ou  $\omega(\rho) \equiv f(\rho) - \mu\rho$ ,  $f(\rho)$  est l'énergie libre d'Helmholtz par unité de volume et  $\mu$  est le potentiel chimique:

- Dans la langue de DFT, développez les conditions de coexistence de deux phases uniformes (homogènes). (C'est-à-dire, pour le cas où il y a deux états (densités)  $\rho_v$  et  $\rho_l$  également stable.)
- Développer l'équation Euler-Lagrange pour le cas d'une interface planar entre la deux phase. (C'est-à-dire,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$  avec  $\rho(-\infty) = \rho_v$  et  $\rho(\infty) = \rho_l$ .)

- (c) C'est possible d'intégrer l'équation Euler-Lagrange un fois. Dans cet manière, développez une expression pour  $\frac{d\rho}{dz}$ .
- (d) En utilisant ce résultat, donnez une expression pour l'énergie libre excès (c'est-à-dire, la tension superficielle)  $\gamma \equiv (\Omega[\rho] - \Omega(\rho_l))/A$  où  $A$  est la surface de l'interface.