Teoría de funcionales de la densidad

Problemario

Andrés Cedillo

Temario

0. Revisión de mecánica cuántica
1. Matrices de densidad reducidas
2. Fundamentos
3. Potencial químico
4. Método de Kohn y Sham
5. Derivadas del potencial químico y reactividad
6. Modelo de Thomas y Fermi

Invierno de 2013

Bibliografía

Texto:

RG Parr & W Yang
Density Functional Theory of Atoms and Molecules
Oxford (1989)

Consulta:

EKU Gross & R Dreizler
Density Functional Theory
Springer (1993)

S Lundqvist & NH March
Theory of Inhomogeneous Electron Gas
Plenum (1983)

Artículos:

1) W Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253-1266 (1999)
2) P Hohenberg & W Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **136** B864-871 (1964)
3) M Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v*-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** 6062-6065 (1979)
4) ND Mermin, Thermal properties of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **137** A1441-1443 (1965)
5) P Phillips & ER Davidson, The chemical potential for interacting fermions in a harmonic potential. En *Local density approximations in quantum chemistry and solid state physics*, JP Dahl and J Avery (Eds). Plenum (1984), pp 43-52
6) JP Blaziot & G Ripka, *Quantum theory of finite systems*, MIT (1986), pp 410-411
7) EP Gyftopoulos & GN Hatsopoulos, Quantum-thermodynamic definition of electronegativity, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **60** 786-793 (1968)
8) W Kohn & LJ Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)

0. Revisión de mecánica cuántica

1) Si las funciones $|\phi_k\rangle$ son las funciones propias del operador hamiltoniano y $|\Psi\rangle$ es una función arbitraria normalizada, muestre que

$$\sum_k |c_k|^2 = 1, \quad E[\Psi] \equiv \langle \Psi | \hat{H}\Psi \rangle = \sum_k E_k |c_k|^2 ,$$

en donde $c_k = \langle \phi_k | \Psi \rangle$ y E_k es el valor propio asociado con $|\phi_k\rangle$.

2) Para un operador de dos cuerpos, $\hat{O}_2 \equiv \frac{1}{2}\sum_{ij}' \hat{o}(i,j)$, demuestre que

$$\langle O_2 \rangle \equiv \langle D | \hat{O}_2 D \rangle = \tfrac{1}{2}\sum_{ij}' \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{o} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{o} | \phi_i \phi_j \rangle \right].$$

3) Demuestre que

$$E_{HF} \equiv \langle D | \hat{H} D \rangle = \sum_{i=1}^{N} H_i^0 + \tfrac{1}{2}\sum_{ij} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle - \left\langle \phi_j \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right].$$

4) Muestre que

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_{ii} - \langle V_{ee} \rangle,$$

en donde ε_{ii} son los multiplicadores de Lagrange de la minimización de Hartree y Fock.

5) Demuestre que

$$\langle D | \hat{O}_1 D \rangle = \langle D' | \hat{O}_1 D' \rangle, \text{ y}$$

$$\langle D | \hat{O}_2 D \rangle = \langle D' | \hat{O}_2 D' \rangle,$$

en donde $|D'\rangle$ es un determinante de Slater constituido con orbitales que provienen de una transformación unitaria de los orbitales de $|D\rangle$.

6) Calcule

$$\rho_{HF}(r) = \langle D | \hat{\rho}(r) D \rangle,$$

en donde $\hat{\rho}(r) \equiv \sum_{i=1}^{N} \delta(r_i - r)$.

7) Muestre que, para un sistema de capa cerrada,

$$E_{RHF} = 2\sum_{k=1}^{N/2} \overline{H}_k^0 + \sum_{kl}^{N/2} \left(2\overline{J}_{kl} - \overline{K}_{kl}\right).$$

8) Utilice la teoría de perturbaciones para demostrar que

$$\delta E_k = \int \rho_k(r)\Delta v(r)dr,$$

en donde ρ_k es la densidad electrónica del k-ésimo estado.

9) A partir de la teoría de perturbaciones muestre que

$$\delta\rho_k(r) = 2N\sum_{j\neq k} \frac{\mathrm{Re}\left[\left\langle \Psi_k^{(0)} \middle| \hat{H}'\Psi_j^{(0)} \right\rangle \int \Psi_j^{(0)^*}(x, x_2, \ldots, x_n)\Psi_k^{(0)}(x, x_2, \ldots, x_n) ds dx_2 \ldots dx_n\right]}{E_k^0 - E_j^0}.$$

10) Utilice el desarrollo perturbativo para mostrar que

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\Psi_\lambda \right\rangle,$$

en donde λ es un parámetro del hamiltoniano. (NOTA: Evalúe la derivada como un límite.)

11) Para una molécula obtenga una expresión de $\partial W / \partial R_{A\alpha}$, en donde $W \equiv E_{el} + V_{nn}$ es la superficie de energía potencial y $R_{A\alpha}$ es una componente del vector de posición $\mathbf{R}_A$.

12) Para la función escalada $\left|\Psi_\zeta\right\rangle \equiv \zeta^{\frac{3N}{2}}\Psi\left(\zeta r_1, \ldots \zeta r_N; \{R_A\}\right)$ demuestre que:

(a) la función escalada está normalizada,

(b) $T\left[\Psi_\zeta\right] = \zeta^2 T[\Psi]$,

(c) $V\left[\Psi_\zeta\right] = \zeta V[\Psi]$, en donde $V = V_{ee} + V_{ne}$.

1. Matrices de densidad reducidas

1) Demuestre que el operador $\hat{\Gamma} \equiv |\Psi\rangle\langle\Psi|$ es hermitiano.

2) Demuestre que $i\hbar \dfrac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial t} = \left[\hat{H}, \hat{\Gamma}\right]$.

3) Demuestre que

$$\int \gamma_p \left(x_1', \ldots, x_{p-1}', x_p; x_1, \ldots, x_{p-1}, x_p\right) dx_p = \frac{N-p+1}{p} \gamma_{p-1} \left(x_1', \ldots, x_{p-1}'; x_1, \ldots, x_{p-1}\right),$$

en donde γ_k es la matriz de densidad reducida de orden *k*..

4) Demuestre que

$$\langle O_2 \rangle = \int \left[\hat{o}(x_1, x_2) \gamma_2 (x_1', x_2'; x_1, x_2)\right]_{x_1'=x_1, x_2'=x_2} dx_1 dx_2 \ ,$$

en donde $\hat{O}_2$ es un operador de dos cuerpos.

5) Escriba a $\langle H \rangle$ como un funcional de γ_2.

6) Si $h(r_1,r_2)$ es la función de correlacvión de pares, demuestre que:

(a) $\int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2 = -1$,

(b) $\int \rho(r_1) \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = -N$, (utilice solamente la propiedad de traza de γ_2).

7) Obtenga una expresión para γ_2^{HF} en términos de γ_1^{HF}.

8) Muestre que los orbitales de Hartree-Fock son funciones propias del operador $\hat{\gamma}_1^{HF}$, en donde los orbitales ocupados tienen valor propio igual a uno y los desocupados con valor propio cero.

9) Calcule $\hat{\gamma}_1 \hat{\gamma}_1$ para una matriz $\hat{\gamma}_1$ que no proviene de una función monodeterminantal y muestre que $\hat{\gamma}_1 \hat{\gamma}_1 \neq \hat{\gamma}_1$.

10) Obtenga la ecuación de Euler-Lagrange para la minimización de $E_{HF}[\hat{\gamma}_1]$, sujeta a la condición de normalización de $\hat{\gamma}_1$ y a la condición de idempotencia $\hat{\gamma}_1\hat{\gamma}_1 = \hat{\gamma}_1$.

11) Demuestre que $\rho_x^{HF}(r_1, r_2)$ satisface la regla de suma.

12) Para un sistema de capa cerrada muestre que

(a) $$K[\rho_1] = \tfrac{1}{4}\int r_{12}^{-1}\left|\rho_1(r_1;r_2)\right|^2 dr_1 dr_2 \,,$$

(b) $$h^{HF}(r_1, r_2) = -\tfrac{1}{2}\frac{\left|\rho_1(r_1;r_2)\right|^2}{\rho(r_1)\rho(r_2)}.$$

13) Para una matriz de densidad de ensamble,

$$\hat{\Gamma} = \sum_i p_i \left|\Psi_i\right\rangle\left\langle\Psi_i\right|, \quad 0 \le p_i \le 1, \quad \sum_i p_i = 1,$$

demuestre que $\left|\Psi_k\right\rangle$ es función propia de $\hat{\Gamma}$. Obtenga su valor propio.

14) Demuestre que

$$Z_N = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right),$$

en donde Z_N es la función de partición canónica.

2. Fundamentos de la teoría de funcionales de la densidad

1) A partir de la densidad de estados del gas de electrones,

$$g(\varepsilon) = \frac{\pi}{4}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}(\pi\hbar)^{-3},$$

calcule

$$\Delta E = 2\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon \ \text{ y } \ \Delta N = 2\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon,$$

y muestre que

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi)^{2/3}\Delta V\rho^{5/3}.$$

2) Utilizando la técnica de reducción al absurdo, demuestre que las funciones propias de dos hamiltonianos con potenciales externos diferentes son distintas.

3) Obtenga la ecuación de Euler-Lagrange para el modelo de Thomas y Fermi.

4) Verifique que la ecuación (18) del artículo de Hohenberg y Kohn es correcta.

5) Justifique la ecuación (24) del artículo de Hohenberg y Kohn y el párrafo que sigue a dicha ecuación.

6) Demuestre que:

   (a) las funciones del procedimiento de Harriman son ortonormales,

   (b) si $\left|D_H\right\rangle$ es un determinate de Slater formado con las funciones del procedimiento de Harriman, entonces $\left\langle D_H\right|\hat{\rho}(r)D_H\rangle = \rho(r)$.

3. Potencial químico

1) A partir de los potenciales de ionización experimentales del flúor y su afinidad electrónica, construya una tabla con los siguientes datos: *N*, *E*, *E*/*N* y ln*N*, para las especies F^-, F, F^+, F^{2+}, ..., F^{9+}. Haga las gráficas *E* vs *N*, *E*/*N* vs *N*, *E* vs ln*N* y *E*/*N* vs ln*N*.

2) Considere los siguientes procesos de transferencia de electrones:

   (a) $X + Y \rightarrow X^+ + Y^-$,

   (b) $X + Y \rightarrow X^- + Y^+$.

   Si el proceso (b) está favorecido energéticamente, demuestre que

   $$\chi_M(X) > \chi_M(Y).$$

3) Demuestre que

   $$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{\beta v},$$

   en donde Ξ es la función de partición gran canónica. Calcule $S \equiv \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{\beta v}$ y demuestre que $S \geq 0$.

4) Calcule los promedios siguientes en un conjunto gran canónico: <*E*>, <*E*-*μN*>. Considere un sistema con tres estados.

5) Para un sistema con tres estados, calcule <*E*> y <*N*>, en el límite cuando $T \rightarrow 0$, en los siguientes casos:

   (a) $\mu > -A_0$, (b) $\mu = -A_0$, (c) $-I_0 < \mu < -A_0$.

6) Para un sistema con tres estados, muestre que $\langle N \rangle = N_0$ cuando $\mu = \mu_0 = -\chi_M$, para toda *β*.

7) Para un sistema con tres estados, grafique <*E*-*μN*> vs *μ*, en el límite cuando $T \rightarrow 0$.

8) Para un sistema con tres estados, $\Delta\mu$ y ΔN están relacionados por una ecuación sencilla. Demuestre que:

(a) $\exp(\beta\Delta\mu)$ es una solución de una ecuación cuadrática, en donde $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ y $\mu_0 = -\chi_M$.

(b) $\exp(\beta\Delta\mu) = \exp\left(\tfrac{1}{2}\beta\eta_0\right)\left[\Delta N + \sqrt{\Delta N^2 + 4e^{-\beta\eta_0}\left(1 - \Delta N^2\right)}\right]\dfrac{1}{2(1-\Delta N)}$, con

$\eta_0 = I - A$, $\Delta N = \langle N\rangle - N_0$.

9) Para un sistema con tres estados, muestre que, en el límite cuando $\beta >> 1$,

$$S \equiv \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v} = \beta\begin{cases} \exp[\beta(I+\mu)] & ,\mu < -I \\ \tfrac{1}{4} & ,\mu = -I \\ \exp(-\beta\{I+\mu\}) + \exp(\beta\{A+\mu\}) & ,-I < \mu < -A \\ \tfrac{1}{4} & ,\mu = -A \\ \exp[-\beta(A+\mu)] & ,\mu < -A \end{cases}.$$

10) Calcule $\left(\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v}$ y $\left(\dfrac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v}$ para un sistema con tres estados. Evalúe

$$\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{\beta v} \equiv \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v}^{-1}$$

y tome el límite cuando $\beta \to \infty$.

11) Para un sistema con tres estados, calcule $S|_{\mu=\mu_0}$ y su límite cuando $\beta \to \infty$.

Demuestre que, para $\mu = \mu_0$ y en el límite de temperaturas muy bajas,

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{\beta v}^{-1} = \left(\frac{\eta_0}{4}\right)\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\eta_0}}{\frac{1}{2}\beta\eta_0},$$

en donde $\eta_0 = I - A$.

4. El método de Kohn y Sham

1) Calcule <T> y <ρ(r)> usando los orbitales naturales.

2) A partir de las expresiones de la energía y la densidad en el método de Kohn y Sham, demuestre que

   (a) $$\frac{\delta\rho(r)}{\delta\phi_i(r')} = 2\delta(r-r')\mathrm{Re}\left[\phi_i(r')\right],$$

   (b) la minimización condicionada de la energía conduce a la ecuación:

   $$\left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(r)\right]\phi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\phi_j\ ,$$

   en donde $v_{KS} \equiv v + \frac{\delta J}{\delta\rho} + v_{xc}$ y $v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}$.

3) Demuestre que

   $$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i^{KS} - \tfrac{1}{2}J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr\,.$$

4) Calcule v_{xc}^{LDA} y muestre que

   $$v_{xc}^{LDA} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho\frac{\partial\varepsilon_{xc}}{\partial\rho},$$

   en donde ε_{xc} es la densidad de energía de intercambio y correlación por partícula de una gas de electrones.

5) Sea $\varepsilon_{xc} \approx \varepsilon_x^{DIRAC}$, calcule v_{xc}. Encuentre el valor de la constante α del método X_α que satisface la ecuación $v_{X_\alpha} = v_x^{DIRAC}$.

6) Minimize el funcional de Janak, $E_J[\rho]$, y muestre que se satisface la ecuación

   $$n_i\left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(r)\right]\phi_i = \alpha_i\phi_i\,.$$

7) Demuestre que, cuando el número de electrones disminuye (ΔN<<0), $\Delta E_J = \varepsilon_{HOMO}\,\Delta N$.

8) Considere los estados siguientes,

	X	N
LUMO	1/2	0
HOMO	1/2	1

Utilice el teorema de Janak para evaluar $\Delta E \equiv E_X - E_N$.

9) Para ΔN>0, evalúe

$$f^+(r) \equiv \lim_{\substack{\Delta N \to 0^+ \\ v=const}} \frac{\Delta\rho(r)}{\Delta N},$$

en donde $\Delta\rho=\rho^{final}-\rho^{inicial}$.

10) Demuestre que $\int f^+(r)dr = 1$ y $\int f^-(r)dr = 1$, en donde

$$f^+ = \left|\phi_{LUMO}\right|^2 + \sum_{k=1}^{N} n_k \left(\frac{\partial\left|\phi_k\right|^2}{\partial N}\right)_v^+ \text{ y } f^- = \left|\phi_{HOMO}\right|^2 + \sum_{k=1}^{N} n_k \left(\frac{\partial\left|\phi_k\right|^2}{\partial N}\right)_v^- .$$

11) Demuestre que

$$\widetilde{E}_{xc}[\rho] = \tfrac{1}{2}\int \rho(r_1)\rho(r_2)\frac{\widetilde{h}(r_1,r_2)}{\left|r_2 - r_1\right|} dr_1 dr_2 .$$

12) Demuestre que $\overline{\rho}_{xc}$ satisface la regla de suma.

13) Demuestre que $\int_0^\infty 4\pi\rho_{xc}^{SA}(r,u)u^2 du = -1$.

14) (a) Obtenga una expresión del hueco de correlación en términos de las matrices reducidas ρ_1 y ρ_2. (b) Escriba la ecuación en términos de ρ_2 únicamente.

15) Muestre que la parte diagonal de la matriz reducida de dos cuerpos puede escibirse en las formas siguientes,

(a) $$\rho_2^\lambda(r,r') = \left\langle \Psi_\rho^\lambda \left| \tfrac{1}{2}\sum_{ij}{}' \delta(r_i - r)\delta(r_j - r') \right| \Psi_\rho^\lambda \right\rangle,$$

(b) $$\rho_2^\lambda(r,r') = \tfrac{1}{2}\left[\left\langle \Psi_\rho^\lambda \left| \hat{\rho}(r)\hat{\rho}(r') \right| \Psi_\rho^\lambda \right\rangle - \delta(r-r')\rho(r)\right].$$

16) Simplifique la ecuación

$$N \cdot S_\lambda(r,r') \equiv \left\langle \Psi_\rho^\lambda \left| (\hat{\rho}(r) - \rho(r))(\hat{\rho}(r') - \rho(r')) \right| \Psi_\rho^\lambda \right\rangle$$

y demuestre que

$$E_{xc} = \tfrac{1}{2}\int \frac{N\overline{S}(r_1,r_2) - \rho(r_1)\delta(r_1 - r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \ .$$

17) Demuestre que

(a) $$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3}\int \frac{1}{k^2} e^{i\mathbf{k}\bullet(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k},$$

(b) $$\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{k}\bullet(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k}.$$

18) Demuestre que

$$E_{xc}[\rho] = \tfrac{1}{2}\frac{4\pi}{(2\pi)^3}\int N \frac{\widetilde{S}(\mathbf{k},\mathbf{k}) - 1}{k^2} d\mathbf{k}$$

19) Sea $E_x^{GGA}[\rho] = -C_D \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr$, en donde

$$F(s) = \left[1 + bs^2 + cs^4 + ds^6\right]^{\frac{1}{15}}, \qquad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \qquad k_F = (3\pi\rho)^{\frac{1}{3}}.$$

Desarrolle a $F(s)$ en series de Taylor hasta cuarto orden y obtenga el funcional de intercambio correspondiente.

20) Para

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(r_i) + 2\beta_e \sum_{i=1}^{N} b(r_i)\hat{S}_{Z,i} \ ,$$

muestre que

$$\left\langle \Psi \middle| \hat{V}\Psi \right\rangle = \int v(r)\rho(r)dr - \int b(r)m(r)dr \ ,$$

en donde $m(r) = -\beta_e \hbar\left[\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)\right]$.

21) Escriba a ρ^α y ρ^β como una combinación de ρ y m. Repita este procedimiento para expresar a ρ^α y ρ^β en términos de ρ y $\rho_s \equiv \rho^\alpha - \rho^\beta$. Calcule el jacobiano de la transformación entre $\{\rho, \rho_s\}$ y $\{\rho^\alpha, \rho^\beta\}$.

22) Obtenga $T_W^{SP}\left[\rho^{\alpha},\rho^{\beta}\right]$ a partir de $T_W^{0}\left[\rho\right]$.

23) Para un átomo hidrogenoide con carga nuclear *Z*, calcule $T_{TF}\left[\rho_{1s}\right]$ y $T_{TF}^{SP}\left[\rho_{1s},0\right]$.

Compare con el valor exacto de la energía cinética y evalúe el error relativo.

24) Sea $E_x^{LSD}\left[\rho^{\alpha},\rho^{\beta}\right]\equiv\int\rho\varepsilon_x^{LSD}(\rho,\zeta)dr$.

(a) Muestre que $\varepsilon_x^{LSD}(\rho,\zeta)=-\frac{1}{2}C_x\rho^{\frac{1}{3}}\left[(1+\zeta)^{\frac{4}{3}}-(1-\zeta)^{\frac{4}{3}}\right]$, con $\zeta\equiv\dfrac{\rho_s}{\rho}$.

(b) Si la densidad de energía de intercambio por partícula se escribe en la forma

$$\varepsilon_x^{LSD}(\rho,\zeta)=\varepsilon_x^{0}(\rho)+f(\zeta)\left[\varepsilon_x^{1}(\rho)-\varepsilon_x^{0}(\rho)\right],$$

obtenga $f(\zeta)$, en donde $\varepsilon_x^{1}(\rho)\equiv\varepsilon_x^{LSD}(\rho,1)$ y $\varepsilon_x^{0}(\rho)\equiv\varepsilon_x^{LSD}(\rho,0)=\varepsilon_x^{LDA}(\rho)$.

(c) Demuestre que $f(0)=0$ y $f(1)=1$.

(d) Grafique la función $f(\zeta)$.

5. Derivadas del potencial químico y reactividad

1) Demuestre que $d\Omega = -N d\mu + \int \rho(r)\delta v(r) dr$.

2) Obtenga la relación de Maxwell correspondiente a la ecuación fundamental Ω=$\Omega[\mu, v]$.

3) Demuestre que $\Omega[\rho] = F[\rho] - \int \frac{\delta F}{\delta \rho(r)} \rho(r) dr$.

4) Sean $E_i = E_i^0 + \mu_i^0 \Delta N_i + \frac{1}{2}\eta_i^0 \Delta N_i^2$ (para i=A, B) y $x = \Delta N_A = -\Delta N_B$.

   (a) Calcule $\frac{\partial E_{TOT}}{\partial x}$, en donde E_{TOT}=E_A+E_B.

   (b) Obtenga x_{eq}, a partir de $\left.\frac{\partial E_{TOT}}{\partial x}\right|_{x_{eq}} = 0$.

   (c) Muestre que $\mu_A|_{x_{eq}} = \mu_B|_{x_{eq}}$.

   (d) Demuestre que $\Delta E_{TOT}|_{x_{eq}} < 0$.

5) Demuestre que $\int s(r')\tilde{\eta}(r,r')dr' = 1$ y $\int \eta(r')s(r,r')dr' = \frac{\rho(r)}{N}$.

6) Demuestre que $\int \chi(r,r')dr' = 0$.

7) Demuestre que

   (a) $\int \left(\frac{1}{S} s(r)s(r') - s(r,r') \right) dr' = 0$,

   (b) $\int \chi(r,r')\tilde{\eta}(r',r'')dr' = f(r) - \delta(r - r'')$.

8) A partir de Hati *et al*. (*J. Phys. Chem.* **99**, 10742 (1995)), se propone escribir: $(q+1)\eta = -k\mu$, en donde q=Z-N y k es una constante. Dado que μ y η son derivadas de la energía:

   (a) Obtenga una ecuación diferencial para $E_Z(N)$.

   (b) Resuelva la ecuación diferencial.

6. Modelo de Thomas y Fermi

1) Para la función de onda de un electrón libre, $\psi_k = A_k e^{ikx}$,

   (a) demuestre que la condición de periodicidad, $\psi(x) = \psi(x+L)$, implica que $k = 2\pi n / L$, $\quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$,

   (b) normalice la función en el intervalo [0, L].

2) Demuestre que para una onda plana en tres dimensiones,

$$\langle T \rangle = \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \; k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$$

3) Para un gas de electrons, demuestre que

$$\rho_1(r;r') = \frac{\sin t - t\cos t}{t^3} \frac{k_F{}^3}{\pi^2}, \; t = k_F |r - r'|.$$

4) Utilice la matriz de primer orden del gas de electrones para calcular $\rho_x^{HF}(r,r')$.

5) Considere el cambio de variables $r \equiv \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ y $s \equiv r_2 - r_1$. Demuestre que

   (a) $\nabla_1 = \frac{1}{2}\nabla_r - \nabla_s$,

   (b) $\nabla_2 = \frac{1}{2}\nabla_r + \nabla_s$,

   (c) $\nabla_1{}^2 = \frac{1}{4}\nabla_r{}^2 - \nabla_r \cdot \nabla_s + \nabla_s{}^2$.

6) Para la función $f(t) = 3(\sin t - t\cos t)/t^3$, obtenga el desarrollo en series de Taylor hasta segundo orden.

7) Demuestre que

$$T[\rho] = \int \delta(r_1 - r_2)(-\tfrac{1}{2})\nabla_1{}^2 \rho_1(r_1;r_2) dr_1 dr_2 = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr.$$

8) Muestre que $\dfrac{(\sin t - t\cos t)^2}{t^5} = -\dfrac{q'}{2}(q + q'')$, en donde $q = \dfrac{\sin t}{t}$.

9) Demuestre que $K_D[\rho] = C_x \int \rho^{4/3} dr$, con $C_x = \dfrac{9\pi}{4}\left(3\pi^2\right)^{-2/3}$.

10) A partir de las propiedades de escalamiento, muestre que si $t(\rho)$ y $k(\rho)$ tienen la forma de una potencia de la densidad ($\sim A\rho^{\beta}$), entonces $t(\rho)\sim\rho^{5/3}$ y $k(\rho)\sim\rho^{4/3}$.

11) Demuestre que la ecuación diferencial de Thomas y Fermi puede escribirse en la forma $X'' = \frac{4\pi Z^{1/2}}{c^{3/2} r^{1/2}} X^{\frac{3}{2}}$.

12) Realice el cambio de escala $z=\alpha r$ en la ecuación del problema 11 y muestre que se puede llevar a la forma $\chi''(z) = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{z}}$. Obtenga el valor de α.

13) Muestre que la densidad electrónica en el modelo de Thomas y Fermi puede escribirse en la forma siguiente

$$\rho(r) = \frac{32Z^2}{9\pi^3} \frac{\chi''(z)}{z}.$$

14) Suponga que la solución asintótica de la ecuación de Thomas y Fermi tiene la forma $\chi\sim Az^{\alpha}$. Obtenga A y α. Repita el mismo procedimiento con la forma $\chi\sim Ae^{\alpha z}$. Discuta sus resultados.

15) Para el modelo de Thomas y Fermi:

(a) evalúe $\int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{r} d\mathbf{r}$ para un átomo neutro,

(b) muestre que la energía de un átomo neutro cumple con la ecuación

$$E(Z,Z) \approx -0.7688 Z^{7/3}.$$

16) Demuestre que en el modelo de Thomas y Fermi:

(a) $\frac{5}{3}T + 2J + V_{ne} = \mu N$,

(b) para un átomo neutro, $7E = 3V_{ne}$ y $E = -3J$.