

محاسبه انرژی کل برخی از اتمها

تجربه	LSDA	اتم
۱۳/۶ ev		$H$ ۱۳/۳ ev
۱۴/۴ ev		$H^-$ ۱۴/۴ ev
۶۵۹۲ ev		$Al$ ۶۵۶۷ ev

محاسبه خواص مولکولهای  $CO_2, NH_3, H_2O$

انرژی چسبندگی انرژی یونیزاسیون اتمها

فاصله شبکه‌ای برخی از جامدات

انرژی پیوندی دو اتمی‌ها

فاصله تعادلی دو اتمی‌ها

فرکانس ارتعاشی دو اتمی‌ها

گرمای نهان اجسامی چون  $AlZr, MgAg$

مان مغناطیسی  $Ni, Co, Fe$

با این داده‌ها که توسط Von Barth گردآوری شده است می‌توان موقعیتها و ناکامی‌های کاربرد LSDA را بیان داشت.

### LSDA موفقیت‌های

نکته جالب این است که LSDA برای محیط‌های گوناگون کاربرد داشته و از عهده توصیف خواص گوناگون دستگاه‌های مختلف برآمده است. به طور خلاصه کاربردهای LSDA دستاوردهای زیر را داشته‌اند.

- ۱ - انرژی پیوندی (bonding energy) با تقریب بهتر از یک  $eV$  محاسبه شده است. اما در دستگاه‌های با پیوند  $s-d$  خطای بیش از دو برابر تا سه برابر بوده است.
- ۲ - فواصل تعادلی با تقریب بیش از  $1/5$  انگشت‌روم به دست آمده‌اند. خطای سیستماتیک است.
- ۳ - فرکانس‌های ارتعاشی تا  $10$  الی  $20$  درصد دقیق است. خطای سیستماتیک است. گاهی خطاهای بزرگ دیده شده است.
- ۴ - چگالیهای بار با خطای بیش از  $2/5$  درصد به دست آمده‌اند.
- ۵ - هندسه دقیق پیوند مولکول آب  $\text{H}_2\text{O}$  میتوانید ساخته باشید.
- ۶ - پیش‌بینیهای LSDA تقریباً همیشه بهتر از پیش‌بینیهای HFA بوده است.
- ۷ - از همه مهمتر رفتار عمومی را بدستی پیش‌بینی می‌کند.

اینکه بعضی از جاها موفق‌تر از جاها دیگر است دلایل چندی دارد. معمولاً انرژی کل در مقایسه با تفاوت انرژیها دقیق‌تر است.

### LSDA ناکامیهای

نتایج فوق حاکی از برخی از ناکامیهای و کمبودهای خسته کننده نیز هست. LSDA انرژی چسبندگی (binding) را بیش از مقادیر تجربی و فواصل پیوندی را کمتر از نتایج تجربی تخمین می‌زنند. ۱ - به غلط پیش‌بینی می‌شود که اکسید فلزات واسطه‌ای (transition metal oxide) مانند  $\text{MnO}$  خصوصیات فلزی دارند. حال آنکه آزمایش نشان می‌دهد که  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$  و اتنی فرومغناطیس‌اند.

۲ - بنابر کاربرد LSDA جامد آهن یک پارا مغناطیس با ساختار fcc است و یک فرومغناطیس با ساختار bcc در دماهای پایین است.

۳ - در بسیاری از نیمرساناهای LSDA گذار فلز به عایق را در حجم‌های بسیار بزرگ می‌دهد.

۴ - برای بسیاری از مولکولها انرژی جدادشگی را به غلط پیش‌گویی می‌کند.

۵ - LSDA گاهی انرژی حالت پایه اتمها را اشتباهی پیش‌گویی می‌کند و یونهای منفی بی ثباتی در بسیاری از موارد می‌دهد.

ریشه این موقتیها و ناکامیها در چیست؟ این بحث به تفضیل توسط Von Barth انجام شده است. وقت آن را نداریم که به این موضوع پردازیم. بخشی از موقتیها بدلیل ارضاه قواعد جمع است و بخشی از ناکامیها بقول گونارسون و جوز بدلیل ارزیهای انتقال s-d, s-p است و بخشی دیگر بدلیل مسئله near degeneracy است (به مثال مولکول  $H_2^+$  که در آن هسته‌ها در فاصله دوری از یکدیگرند مراجعه کنید).

$$\text{حالت اول} \quad <\psi | H | \psi> = -0.5 - 0.5 = -1 \quad (\text{یک ریدبرگ})$$

$$\text{حالت دوم} \quad <\psi | H | \psi> = -1$$

از یک راه LSDA ارزی را بدستی می‌دهد و از راه دیگر به غلط، یا اینکه بحث می‌شود که در اتمها تغییرات چگالی شدید است و در نتیجه LSDA نباید بکار رود. از این رو ارزی زیادی صرف بهبود بخشیدن به این تقریب شده است. طرق پیشنهادی عبارتند از:

۱- بسط گرادیانی

۲- طرح Langreth, perdew, Mehl LPM

۳- طرح Wang

این که در مورد LSDA چه باید کرد هنوز مسئله بازیست. ما در محاسبات انبوه‌ها از تقریب چگالی وزنی استفاده کردیم.

### نکاتی نظری DFT در ترتیب ساختار حجای اسپن (LSDA) به دلایل مختلف است.

علی‌الاصل انتظار می‌رود LSDA همراه با زمزمه‌ای

بهمبرد یافته‌آن مانند بطریک‌دادیان... وقتی همین

آلتروردن ضعیف است حزب کار می‌کند.

اما وقتی همین آلتروردن قدری است، نباید

انتظار داشت که LSDA و زمزمه‌ای بهمبرد یافته‌آن

حوائیگر باشند. در حقیقت بعدی نظریه‌ای

DMPF (نظریه میان میانگین دنیا میکن) را

معرفی خواهیم کرد.

DFT allows us to calculate the

- Ground state energy
- Bond length of molecules
- Geometry of the clusters
- It predicts the crystal structure of solids
- The vibrational frequencies

مرتفع DFT-KS بخلاف انتظار بود است. بیشتر عایق

براساس تئوری مرصنی جقطی (LDA) و تئوری

لیتیومی LDA برای دستگاهی

با همین صنعت حزب است. نابرابرین استفاده از LDA

وقت ناچیز است که دستگاه در این همین اکثریت از نظر مانند

LDA، کار نمود. علیرغم محدودیت نابرابری مرتفع LDA، زیادی درآمده است. در صفات آن استدلال از مرتفع باش

آن نام سبک دیسپرسیون باشی آن اسماه می‌کنیم.

بنابراین دیگر LDA پیش‌بینی اسماه در مردد آگاهی نداشت و اینها را در دستگاهی heavy fermions می‌کرد.

	$H_2O$		$NH_3$		$CO_2$	
	LDA	exp	LDA	exp	LDA	exp
$d$	1.84	1.81	1.94	1.91	2.21	2.20
$\theta$	106	105	108	107	180	180
$\omega_s$	3680	3657	3335	3337	1420	1388
$\omega_b$	1590	1595	820	950	730	667
$\mu$	0.732	0.730	0.564	0.583	0	0

$d$  is the equilibrium distance in atomic units.

$\theta$  is the equilibrium bond angle in degrees.

$\omega_s$  is the stretching frequency in  $cm^{-1}$ .

$\omega_b$  is the bending frequency in  $cm^{-1}$ .

$\mu$  is the dipole moment in atomic units.

Table 3. Ionization potentials (in eV) of a few atoms. LPM designates results from the gradient corrected scheme by Langreth, Perdew and Mehl<sup>20,22,23</sup> and Langreth and Hu.<sup>24</sup> In the cases of Mn and Fe we refer to the removal energy of a 4s electron.

Atom	exp	LDA	LPM
He	24.6	24.2	24.8
Li	5.4	5.6	5.6
Be	9.3	8.4	9.0
Na	5.1	5.3	5.1
Ca	6.1	6.3	6.0
Mn	7.4	7.9	7.1
Fe	7.9	8.4	7.8

Table 7. Equilibrium distances in Bohr of the first-row dimers. The LDA results are from the work by Becke.<sup>30</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	1.40	5.05	3.00	2.35	2.07	2.28	2.68
LDA	1.45	5.12	3.03	2.35	2.07	2.27	2.61

Table 8. Vibrational frequencies in cm<sup>-1</sup> of the first- and second-row dimers as obtained from the LDA and from experiment. The results are taken from the work by Becke.<sup>30</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	4400	350	1050	1860	2360	1580	890
LDA	4190	330	1030	1880	2380	1620	1060

Table 9. Heat of formation (in eV) of a few compounds as obtained from the LDA and from experiment. The data are taken from the work by Williams, Kübler, and Gelatt.<sup>32,33</sup>

	MgAg	AlZr	SiZr	NiAl	CuZn
exp	0.19	0.44	0.81	0.61	0.12
LDA	0.24	0.44	0.73	0.74	0.14

Table 10. 10a) The saturated magnetic moment (Bohr magnetons), 10b) the hyperfine field (kiloGauss), and 10c) the spin-susceptibility enhancement factor for a few metals. The data are taken from the work by Janak *et al.*<sup>28,34-36</sup>

Magnetic moment			
		Fe	Co
exp		2.22	1.56
LDA		2.15	1.56

*Table 4.* Cohesive energies (in eV) of a few solids as obtained from the LDA and from experiment. The Si result is from Ref. 25. The other results are taken from the book by Moruzzi *et al.*<sup>26</sup> and from Refs. 27-29.

	Na	Mg	Si	Ti	Zr	Ni
exp	1.1	1.5	4.6	4.9	6.3	4.4
	1.1	1.6	5.1	6.1	6.8	5.7

*Table 5.* Lattice parameters in atomic units for a few solids as obtained from the LDA and from experiment. With one exception, Si, the data are taken from the book by Moruzzi *et al.*<sup>26</sup> The Si result is from Ref. 25.

	Na	Mg	Si	Ti	Zr	Ni
exp	8.0	8.5	10.3	7.8	8.2	6.7
	7.7	8.4	10.2	7.6	8.2	6.6

*Table 6.* The binding energies (in eV) of the first-row dimers as obtained from the LDA, from the LPM scheme, and from experiment. The results are taken from the work by Becke.<sup>30,31</sup>

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
exp	4.8	1.1	3.0	6.3	9.9	5.2	1.7
	4.9	1.0	3.9	7.3	11.6	7.6	3.4
	5.0	0.6	3.3	6.1	10.2	6.4	2.4

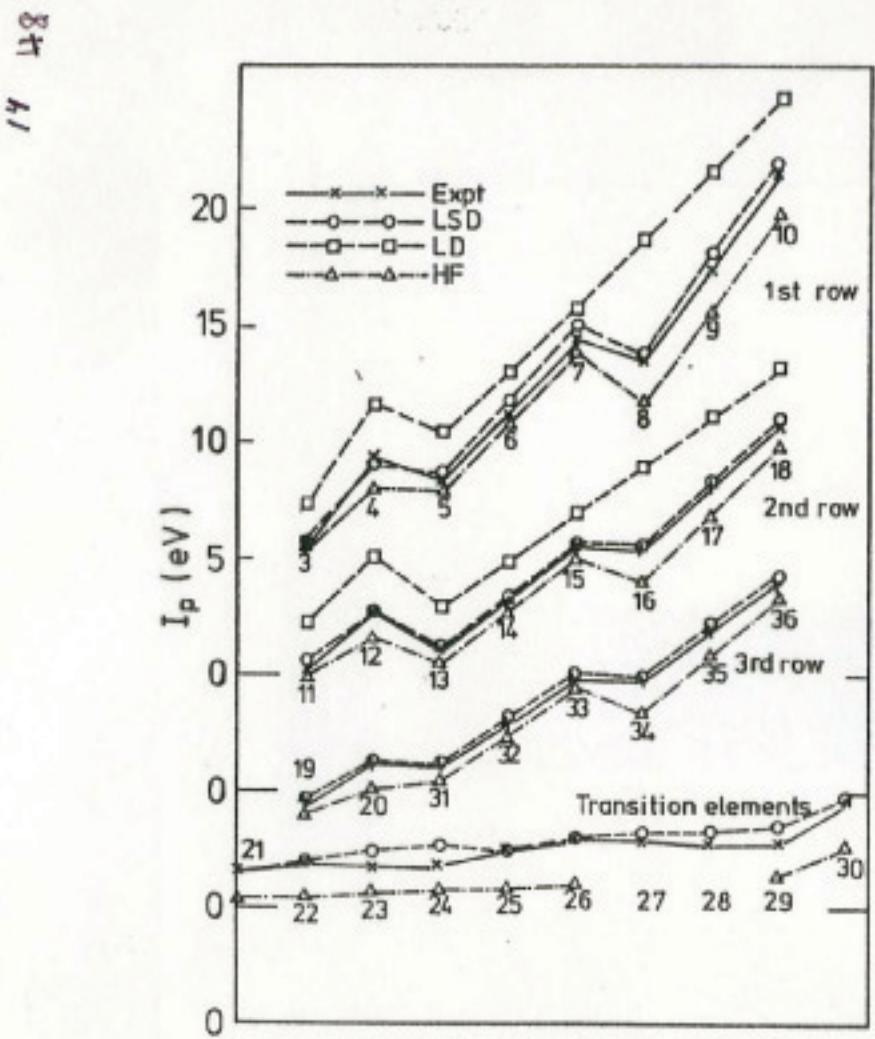


FIG. 8. First ionization energy of atoms in the local-density (LD), local spin-density (LSD), and Hartree-Fock (HF) approximations compared with experiment. The numbers show the atomic numbers of the atoms considered. For reasons of clarity, the zero of energy is shifted by 5, 10, and 15 eV for the second row, the third row, and the transition-element row, respectively. The LD results for the first and second rows are increased by an additional 2 eV.

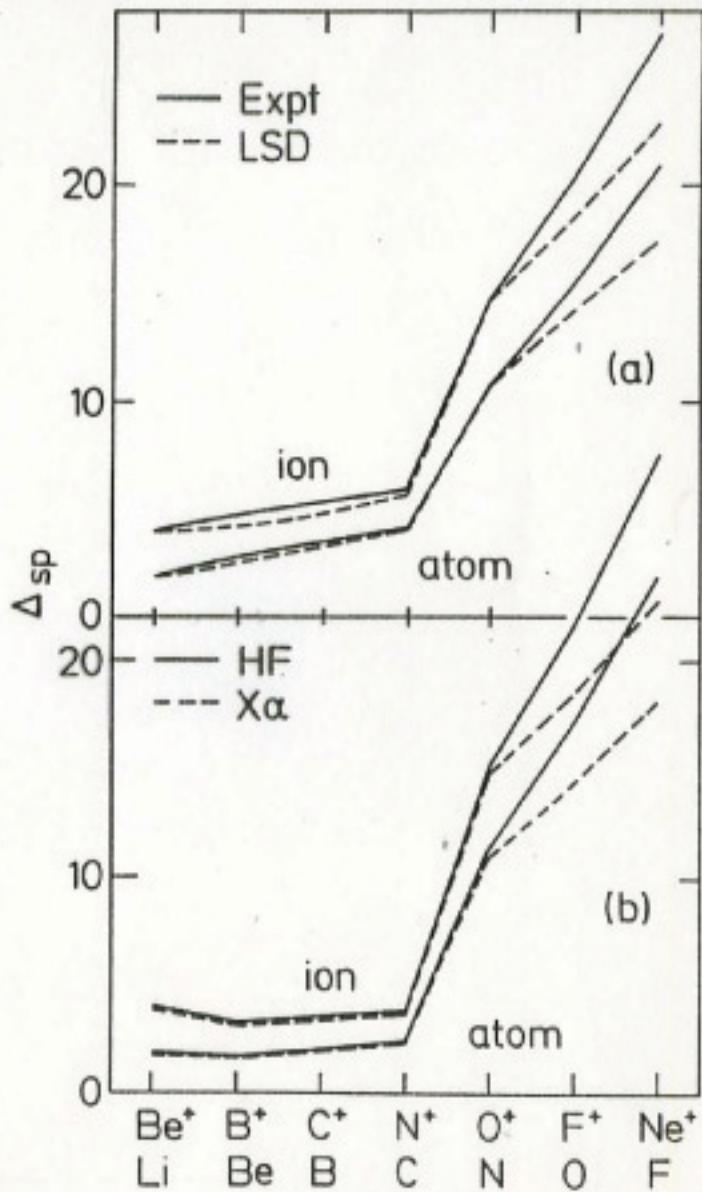


FIG. 9. The *sp* transfer energies  $\Delta_{sp}$  for the first-row atoms and ions: (a) experimental and local spin-density (LSD) results; (b) Hartree-Fock (HF) and  $X\alpha$  results. The energies are in eV.

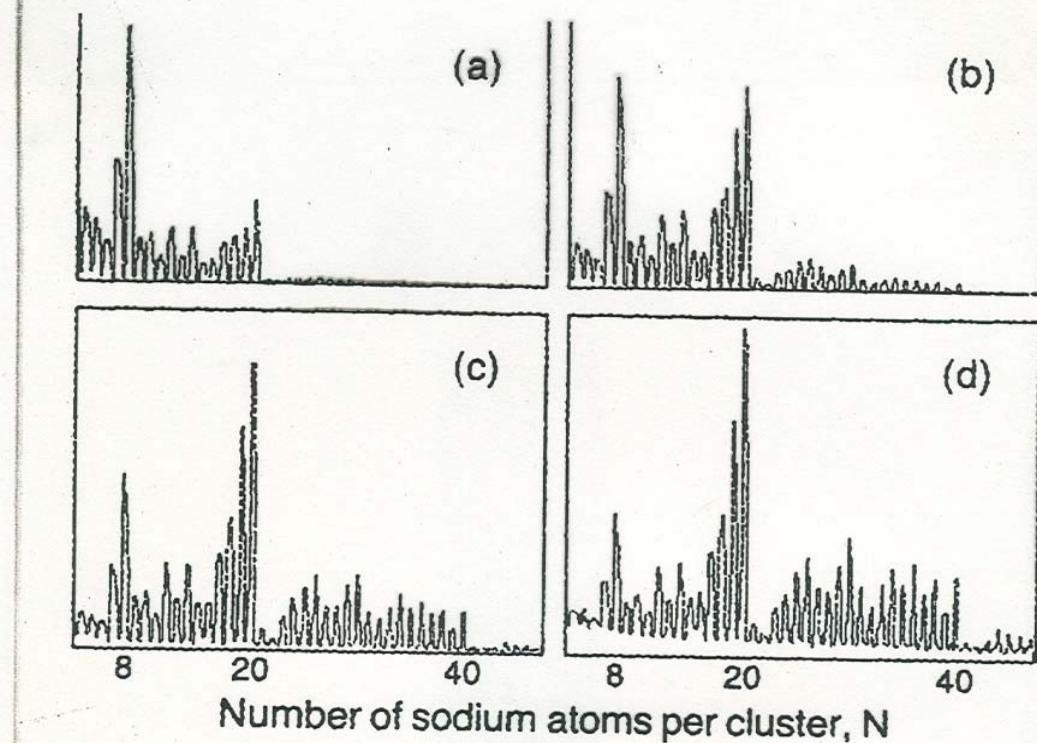
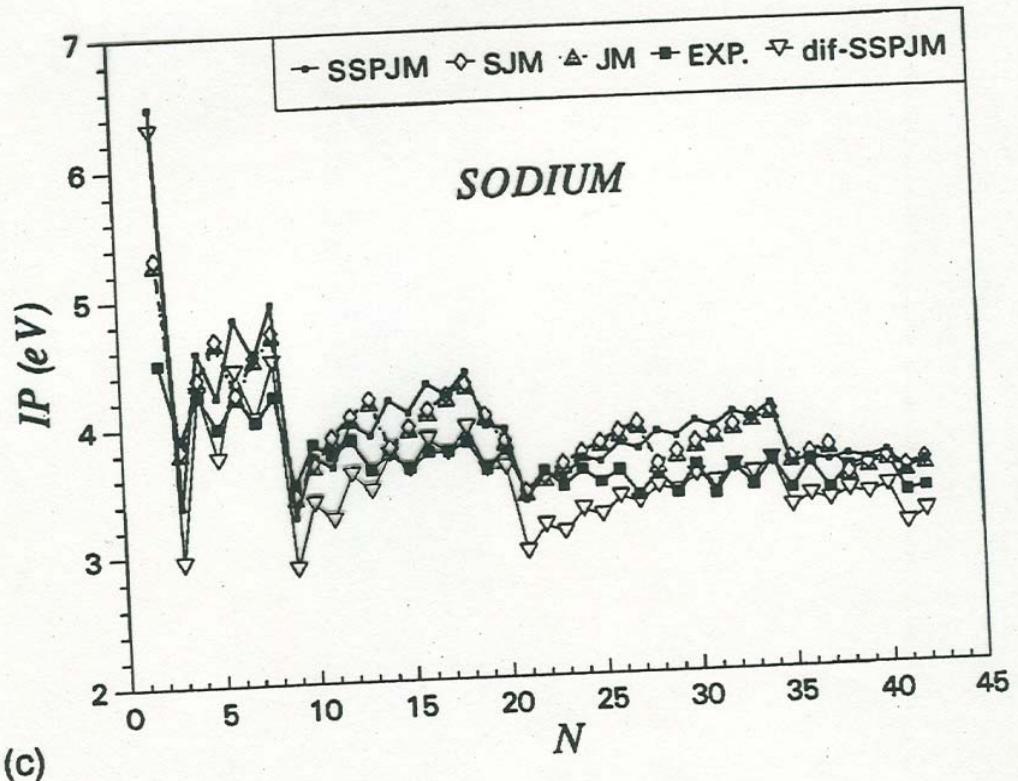
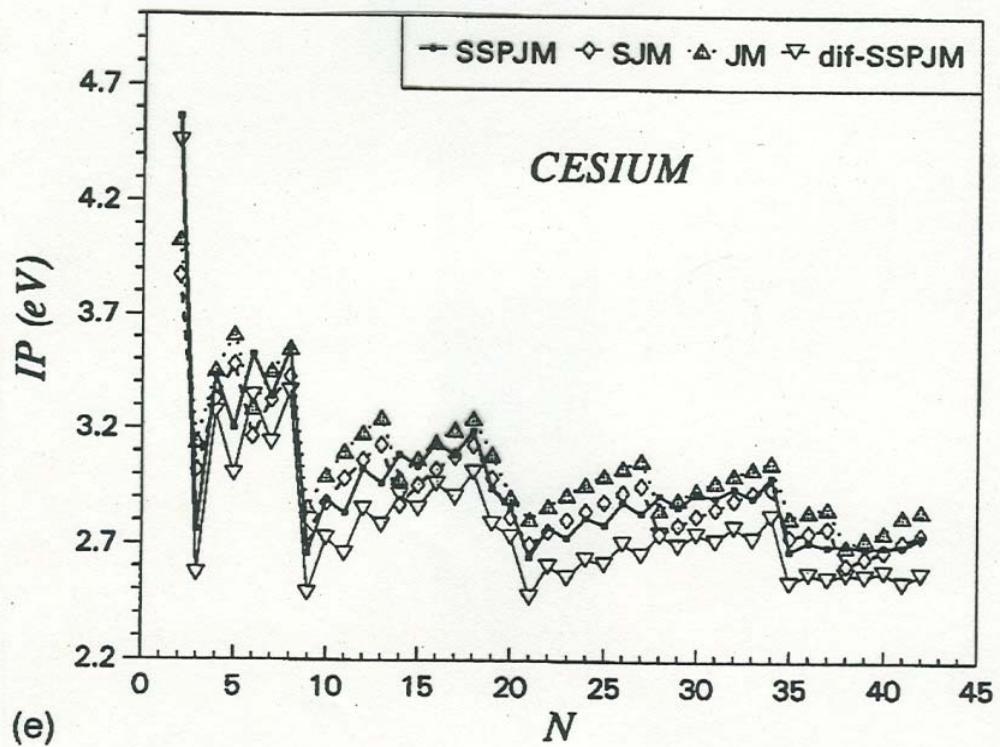


FIG. 2. Sodium-cluster mass spectra ( $N = 4-47$ ) for varying carrier-gas pressure  $P_{Ar}$  at constant sodium vapor pressure 16 kPa. (a)  $P_{Ar} = 300$  kPa, (b)  $P_{Ar} = 400$  kPa, (c)  $P_{Ar} = 500$  kPa, and (d)  $P_{Ar} = 600$  kPa.





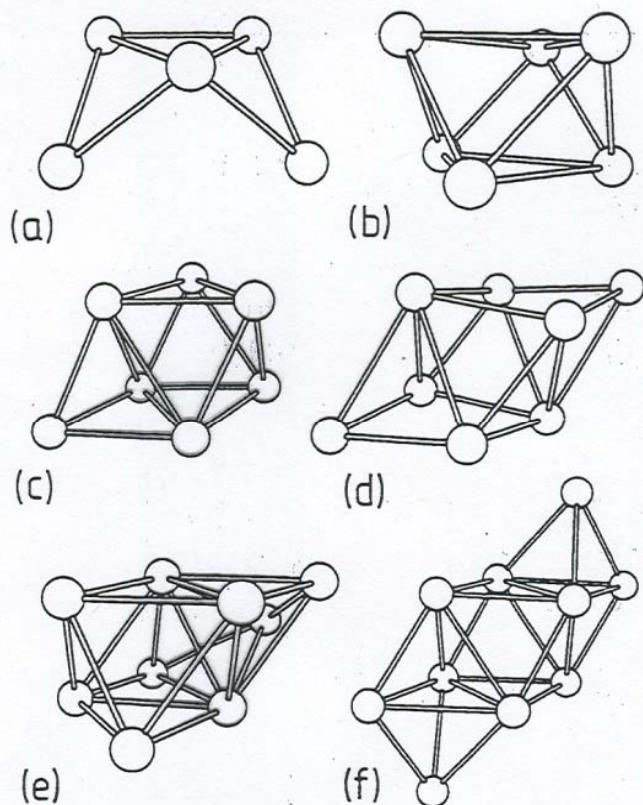


Fig. 11. The most stable isomers of  $\text{Al}_5$  to  $\text{Al}_{10}$ .

## Conclusions

DFT (in particular LDA and LSDA) have been used for variety of systems and many of their properties have been predicted accurately.

- 1- The binding energies to better than 1ev
- 2- Equilibrium distances to better than  $0.1 \text{ \AA}$
- 3- Vibrational energies are accurate up to 20% to 30% (Sometimes even larger.)
- 4- Always works better than HFA
- 5- The trend is often predicted accurately
- 6- Phase transition under pressure have been correctly predicted

## Failures of DFT

- It predicts that transition metal oxides  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$  have metallic properties. Whereas they are insulator and antiferromagnetic.
- LSDA predicts that solid iron is a paramagnetic material with fcc structure.  
LSDA also predicts that solid iron is a ferromagnet with bcc structure at low temperatures.
- The dissociation energy of many molecules have been incorrectly predicted.