

در آغاز هیچ نبود

کلمه بود

و کلمه خدا بود



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد فیزیک (ماده چگال)

مطالعه پایداری و ساختارهای الکترونی نانولوله های تک دیواره نیتريد
ایندیم، به روش نظریه تابعی چگالی

نگارش

هادی حسنیان عارفی

استاد راهنما

دکتر محمدرضا ابوالحسنی

۱۳۸۶ / ۹ / ۳

استاد مشاور

دکتر اسماعیل ساعی ور ایرانی زاد



مرداد ۱۳۸۶

۷۹۷۸۷

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که با صفای باطنی و قلبی آکنده از عشق و محبت در
تمامی مراحل زندگی دلسوز و مشوق من بوده اند.

تشکر و قدردانی

در اینجا بر خود واجب می دانم که از زحمات کلیه افرادی که در انجام این پروژه به عناوین مختلف مرا یاری نمودند، صمیمانه تشکر کنم.

قبل از هر چیز از زحمات استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر محمدرضا ابوالحسنی، که علاوه بر راهنمایی های ارزنده علمی، تلاش خود برای فراهم آوردن ملزومات انجام پایان نامه را از من دریغ ننمودند.

همچنین، از مشاورم جناب آقای دکتر اسماعیل ساعی و ایرانی زاد که به شکل های مختلف مرا مرهون محبت های خود نموده اند، سپاسگزارم.

شایسته است که از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر سید اکبر جعفری که با راهنمایی ها و همکاری های بی دریغ شان، در بهتر انجام شدن این پروژه و پروژه مشترکمان صمیمانه مرا همراهی کردند، به طور ویژه تشکر کنم.

در پایان جا دارد که از دوستان عزیزم آقایان سپهر واشقانی فراهانی، سعید خادم صدر، فرید چرمچی، علی چاپرک و دیگر دوستان که به لحاظ روحی و نیز کمک به انجام پایان نامه همیشه مرا از وجودشان بهره مند می کردند، نهایت تشکر و قدردانی را به جا بیاورم.

هادی حسینیان

مرداد ۸۶

چکیده

در عین موفقیت های به دست آمده در توصیف و پیش بینی خواص مواد در دهه های گذشته، با ظهور رایانه های فوق سریع، شبیه سازی های اتمی و به ویژه محاسبات ساختار الکترونی در فیزیک و شیمی، اهمیت رو به افزایشی یافته است. با فرض آگاهی از انواع اتم های دربرگیرنده ی یک ماده، رهیافت محاسباتی، ما را قادر می سازد که ساختار و خواص الکترونی مواد را مورد مطالعه قرار دهیم. همچنین خواهیم توانست پیوندهای بین اتمی و محتوای شیمیایی ترکیبات مختلف را برای خلق مواد جدید با خواص دلخواه، اصلاح کنیم. روش های محاسباتی غالباً دو دسته اند: دسته ی اول اغلب روش های ابتدا به ساکن یا اصول اولیه و دسته ی دوم روش های تجربی یا شبه تجربی نامیده می شوند. یکی از روش های ابتدا به ساکن، نظریه ی تابعی چگالی است و همانگونه که تاکنون بنظر می رسد، این روش در بین دیگر روشهای ابتدا به ساکن، در علم مواد محاسباتی و فیزیک حالت جامد، رایجترین روش است. این امر بخاطر کارایی محاسباتی بالا (حتی نسبت به روشهای اصول اولیه) و دقت خیلی خوب این روش است. بسته ی نرم افزاری کوانتوم اسپرسو بر این نظریه استوار است.

با کشف نانولوله های کربنی، محققان زیادی سعی در سنتز مواد لوله ای متنوعی در مقیاس نانو، کرده اند و خواص آنها را بطور تجربی و تئوری، مورد مطالعه قرار داده اند. مطالعه نیتريد های گروه سوم نیز از این قاعده مستثنی نبود. این نیتريد ها، معمولاً دارای گاف کوچکی هستند که پهنای باند آنها با افزودن درصد مشخصی ناخالصی از عنصر دیگری از گروه سوم، قابل تنظیم است و در نتیجه پتانسیل کاربردی بالایی در وسایل اپتوالکترونیکی دارند. تشکیل نانولوله های BN ابتدا بصورت تئوری پیش بینی شد، و خیلی زود با آزمایشات تجربی مورد تأیید قرار گرفت. این رخداد باعث شد که مطالعه روی دیگر نانولوله های نیتريدی گروه سوم به سرعت آغاز شود. در بین این نیتريد ها، در هر دو ساختار زینک-بلند و ورتسایت، نیتريد ایندیم دارای کمترین جرم موثر الکترون-حفره و گاف کمتری نسبت به BN، GaN و AIN است، و به لحاظ کاربردی از اهمیت بیشتری برخوردار است. این وضعیت می تواند در فاز نانو نیز برقرار باشد. هدف اصلی این پایان نامه نیز بررسی امکان تشکیل نانولوله های تک دیواره ی نیتريد ایندیم، و مطالعه ی ساختار الکترونی آنها با محاسبات مبتنی بر نظریه ی تابعی چگالی، توسط بسته ی نرم افزاری اسپرسو می باشد.

بدین منظور ترکیبات مختلف نیتريد ایندیم از حجیم تا نانولوله مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین اثر میدان الکتریکی ضعیف بر ساختارهای دو-بعدي و یک-بعدي نیز مطالعه شد. با محاسبه ی

انرژی تشکیل و همچنین انرژی کرنش مشخص شد که تشکیل نانولوله‌های نیتريد ایندیم دور از انتظار نیست. ترکیبات نیتريد ایندیم همگی شبه رسانا با گافی بین ۰٫۲ تا ۲ الکترون ولت هستند. واژگان کلیدی: نظریه‌ی تابعی چگالی، نیتريد ایندیم، چگالی حالات الکترونی، اسپرسو

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
----- فصل اول : محاسبات ساختار الکترونی -----	
۲.....	۱-۱) مقدمه
۳.....	۲-۱) تفاوت میان روشهای کلاسیکی و کوانتومی
۴.....	۱-۲-۱) نقص روشهای کلاسیکی
۵.....	۳-۱) کلیاتی در مورد روشهای محاسباتی در علوم مواد-تقریبهای اساسی
۹.....	۴-۱) نظریه‌ی تابعی چگالی
۱۱.....	۱-۴-۱) نکاتی در مورد نظریه‌ی تابعی چگالی
۱۲.....	۲-۴-۱) کاربردهای نظریه‌ی تابعی چگالی
۱۷.....	۳-۴-۱) ملاحظات کلی در مورد دقت DFT
۲۲.....	۱-۵-۱) شبه پتانسیل ها: نرم و سخت

----- فصل دوم : آشنایی با برنامه کامپیوتری Quantum ESPRESSO -----

۲۶.....	۱-۲) مقدمه
۲۷.....	۱-۱-۲) تواناییهای برنامه PWscf
۲۹.....	۲-۱-۲) توانایی های برنامه FPMD و CP
۲۹.....	۲-۲) کدهای برنامه
۳۱.....	۳-۲) الگوریتم برنامه
۳۵.....	۱-۳-۲) لزوم حل خودسازگار معادلات کوهن-شم
۳۷.....	۲-۳-۲) نگاهی به روش های حل معادلات کوهن-شم
۳۹.....	۳-۳-۲) انرژی و پتانسیل همبستگی-تبادلی
۴۰.....	۴-۳-۲) تقریب LDA
۴۱.....	۵-۳-۲) تقریب GGA
۴۲.....	۶-۳-۲) تعبیر جمله انرژی همبستگی تبادلی E_{xc}
۴۴.....	۷-۳-۲) بهره گیری از قضیه بلاخ برای انجام محاسبات

- ۴۵..... (E cut off) انرژی قطع (۸-۳-۲).....
- ۴۶..... شرایط یک اجرای صحیح (۴-۲).....

فصل سوم : خواص هندسی-شبکه‌ای ساختارهای یک-بعدی و دو-بعدی

- ۵۲..... معرفی (۱-۳).....
- ۵۳..... ساختار حجیم (سه بعدی) (۱-۱-۳).....
- ۵۳..... ساختار گرافینی (دو بعدی) (۲-۱-۳).....
- ۵۶..... ساختار نانولوله‌های (یک بعدی) (۳-۱-۳).....
- ۵۶..... طبقه بندی نانولوله کربنی (۱-۳-۱-۳).....
- ۵۹..... بردار کایرال (۲-۳-۱-۳).....
- ۶۱..... زاویه کایرال (۳-۳-۱-۳).....
- ۶۱..... بردار انتقال (۴-۳-۱-۳).....
- ۶۲..... سلول واحد (۵-۳-۱-۳).....

فصل چهارم: محاسبات ساختار الکترونی برای ترکیبات مختلف نیتريد ایندیم

- ۶۵..... مقدمه (۱-۴).....
- ۶۶..... نانوکریستال ها، نانوسیم ها و نانولوله‌های نیتريد ایندیم..... (۲-۴)
- ۶۷..... اثرات کاهش بعد بر خواص الکترونی نیتريد ایندیم..... (۳-۴)
- ۷۱..... بررسی نانولوله‌های نیتريد ایندیم با قطر و کایرالیته متفاوت..... (۴-۴)
- ۷۴..... اثر میدان الکتریکی ضعیف دندان ارهای بر پایداری و ساختارهای الکترونی دسته صفحات و نانولوله‌های نیتريد ایندیم..... (۵-۴)
- ۸۵..... نتیجه گیری (۶-۴).....
- ۸۷..... مراجع.....

فصل اول

محاسبات ساختار الکترونی

۱-۱) مقدمه

در نتیجه‌ی موفقیت‌های به دست آمده در توصیف و پیش‌بینی خواص مواد در دهه‌ی گذشته، به خصوص با ظهور رایانه‌های فوق سریع، شبیه‌سازیهای اتمی و بویژه محاسبات ساختار الکترونی در فیزیک و شیمی، اهمیت رو به افزایشی یافته است [۱-۳]. با فرض آگاهی از انواع اتم‌های دربرگیرنده یک ماده، رهیافت محاسباتی ما را قادر می‌سازد که به دو سوال اساسی پاسخ دهیم:

۱) ساختار اتمی یک ماده چگونه است؟

۲) خواص الکترونی آن ماده چیست؟

علاوه بر این، جواب سوال دیگری را نیز می‌گیریم:

۳) چگونه می‌توانیم پیوندهای بین اتم‌ها یا محتوای شیمیایی مواد را برای خلق مواد جدید با

خواص دلخواه، اصلاح کنیم؟

تاکنون، چندین روش برای پاسخ دادن به این سوال‌ها، توسعه داده شده است. این روشها به دو

دسته تقسیم می‌شوند: دسته‌ی اول آنهایی هستند که از کمیت‌های مشاهده‌ای و تجربی به دست آمده

از آزمایشات استفاده نمی‌کنند و دسته دوم آنهایی که از این کمیات استفاده می‌کنند. دسته اول اغلب روشهای ابتدا به ساکن^۱ یا اصول اولیه^۲ [۳-۶]، و دسته دوم، تجربی^۳ یا شبه تجربی^۴ [۶-۱۰] نامیده می‌شوند. روش بستگی قوی^۵ [۱۱ و ۱۲] در دسته دوم قرار می‌گیرد. روشهای ابتدا به ساکن، بخصوص در پیش‌بینی خواص گسترده‌ی وسیعی از مواد و تمایلات آنها، بسیار مفید است.

۲-۱) تفاوت میان روشهای کلاسیکی و کوانتومی

لازم است تاکید کنیم که مطالبی که در مقدمه عنوان گردید مربوط به روشهای مکانیک کوانتومی می‌باشد. تفاوت اصلی میان روشهای مکانیک کوانتومی و کلاسیکی (پتانسیل تجربی [۱۳]) این است که در رهیافت کلاسیکی، انرژی پتانسیل با یک تابع تحلیلی بر حسب مختصات آنها که معمولا با مقادیر تجربی برازش می‌شود، توصیف می‌گردد در حالی که در رهیافت کوانتومی، انرژی با حل معادله‌ی شرودینگر برای الکترون‌ها در میدان هسته‌ی آنها (با یک سری تقریب‌ها) بدست می‌آید. عملگر هامیلتونی بس- ذره‌ای معمولا با یک هامیلتونی پارامتریزه شده (مثلا با استفاده از تجربه) جایگزین می‌شود. علیرغم تقریب‌های استفاده شده، روشهای ابتدا به ساکن و بستگی قوی، ماهیت مکانیک کوانتومی پیوند در مواد را حفظ می‌کنند و این اطمینان را می‌دهند که ماهیت زاویه‌ای پیوند به طور صحیحی در سیستم‌ها، متفاوت از سیستم‌های مرجع یا دور از ساختارهای تعادلی توصیف می‌شود.

¹ *ab initio*
² first-principle
³ empirical
⁴ semi-empirical
⁵ Tight-binding

۱-۲-۱) نقص روشهای کلاسیکی

فرض کنید در توصیف الماس، از رهیافت پتانسیل تجربی استفاده کرده‌ایم و پارامترها بر اساس خواص الماس برآزش شده‌اند. استفاده از این پتانسیل در توصیف ساختار گرافیت ممکن است نتایج اشتباه حاصل کند. سوای این، بعضی از اثرات نمی‌تواند به طور مفهومی با تصویر کلاسیکی درک شود. بنابراین پتانسیل های تجربی نمی‌توانند خواص مواد را کاملاً توصیف نمایند.

همانطور که می‌دانیم، ماده از اتم ها و اتم ها از هسته‌ها که با الکترون ها احاطه شده‌اند، تشکیل شده است. رفتار هسته و الکترون ها از نظریه‌ی کوانتوم تبعیت می‌کند. ولی متأسفانه با اینکه معادلات مکانیک کوانتومی می‌تواند به شکل نسبتاً فشرده‌ای نوشته شود، اما به خاطر درجات آزادی زیاد و برهمکنش های بین ذرات، حل دقیقی برای این معادلات وجود ندارد. علاوه بر این، کوچکترین ذره از یک ماده که با چشم غیر مسلح قابل مشاهده است، هزاران میلیارد الکترون دارد و پیچیدگی حرکت این ذره وحشتناک است. از آنجا که الکترون ها ذراتی باردار هستند و یکدیگر را دفع می‌کنند، حرکت هر الکترون وابسته به حرکت کل الکترون هاست. در نتیجه محاسبات مربوط به سیستمی با این همه پیچیدگی جز از عهده‌ی رایانه‌های پیشرفته‌ی امروزی بر نمی‌آید. بنابراین یکسری روش ها بر اساس تقریب های مختلف بایستی در این زمینه توسعه یابد.

یک مثال:

معادله شرودینگر تک بعدی می‌تواند بجای ترم دیفرانسیلی، با معرفی یک شبکه در فضای حقیقی و یک عملگر کم اختلاف⁶ توصیف گردد. هرچند، حتی برای یک تک اتم، اندازه‌ی سلول شبیه‌سازی

⁶ finite-difference

شده‌ی سه‌بعدی باید حداقل ۱۰ آنگستروم در هر بعد (خیلی بزرگتر از ابعاد اتم) باشد، درحالی‌که شبکه باید به حد کافی متراکم باشد (خیلی کوچکتر از ابعاد اتم) با حداقل گامی برابر ۰/۰۵ آنگستروم. بنابراین شمار نقاط (در هر بعد) ۲۰۰ نقطه و کل نقاط $200^3 = 8000000$ نقطه است. در نهایت لازم است که $64000,000,000,000$ عنصر ماتریسی متفاوت را در حافظه ذخیره کنیم که جز از عهده‌ی رایانه‌های امروزی بر نمی‌آید.

تقریبهای به کار رفته در حل معادله شرودینگر در روشهای مختلف متفاوت است و محوریت بحث در محاسبات روی این بخش است [۱۴-۱۶]. برای مثال شیمیدان‌ها بیشتر به ساختار و خواص ملکولهای کوچک علاقمندند در حالی‌که فیزیکدانها غالبا با جامدات تناوبی و مفاهیم فضای k سروکار دارند. روشهای علم مواد باید برای هر دو درست کار کند و گذشته از این، پیکربندیهای دارای نقص، ساختارهای بی‌شکل و خوشه‌های کوچک را نیز توصیف کند. روشن است که به دلیل محدودیت‌های رایانه‌ای، روش‌های خیلی دقیق گسترش یافته برای ملکول‌های کوچک، نمی‌تواند برای سیستمهای متشکل از شمار زیاد اتمها، بکار گرفته شود. بنابراین بایستی بین دقت محاسبات و ابعاد سیستم، هماهنگی برقرار کرد.

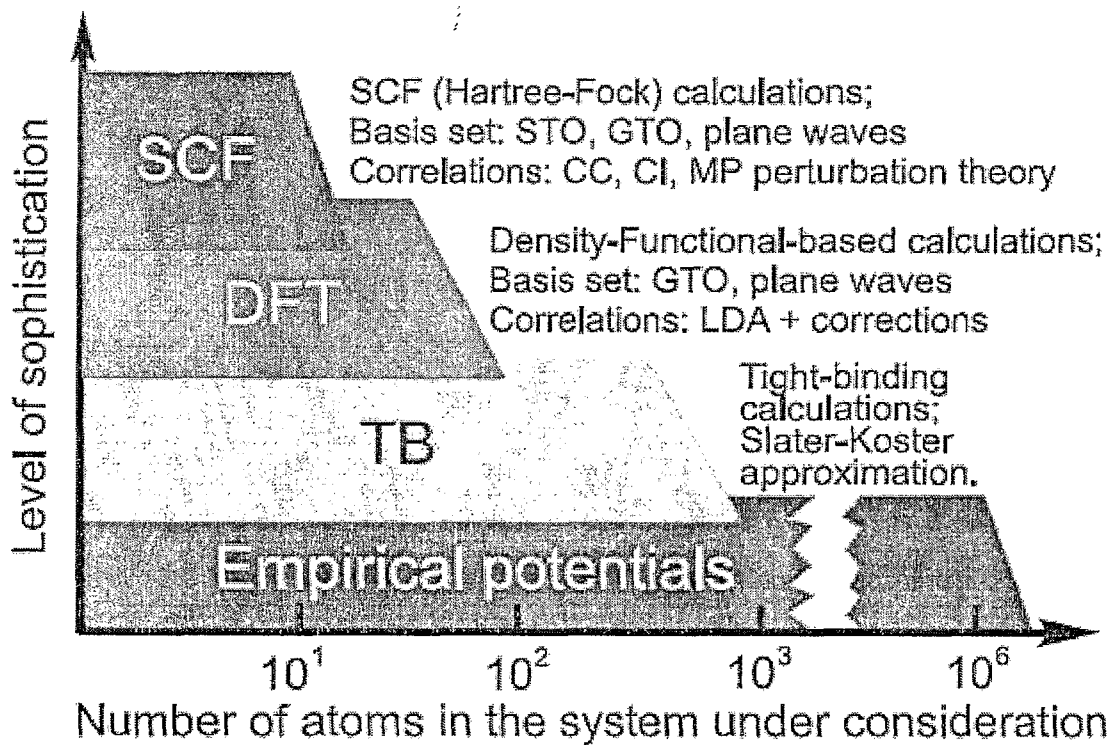
۳-۱) کلیاتی در مورد روشهای محاسباتی در علوم مواد-تقریبهای اساسی

امروزه روشهای محاسباتی زیادی در علوم مواد برای محاسبات ساختار الکترونی استفاده می‌شوند. این روش‌ها، از تکنیک‌های بسیار دقیق شیمی کوانتومی در ملکول‌های کوچک گرفته تا صورت‌های

مختلف بستگی قوی شبه تجربی، که امکان شبیه‌سازی سیستم‌های متشکل از حدود هزار اتم را فراهم می‌کند، را پوشش می‌دهند. نمودار شکل (۱-۱)، درجه‌ی پیچیدگی این روشها را نسبت به شمار اتم‌ها در سیستم نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود روش‌های پتانسیل تجربی، امکان شبیه‌سازی سیستمهایی متشکل از بیلیون‌ها اتم را فراهم می‌کند. حداکثر شمار اتم‌ها در هر روش، برآورد تقریبی زمان منطقی محاسبات (مثلا دو روز) برای شبیه‌سازی آن تعداد اتم با یک رایانه‌ی امروزی، می‌باشد. اگرچه که گاهی اوقات مرز بین این روشها مبهم و نامشخص است، اما می‌توان بطور مشروط، روشهای مکانیک کوانتومی را به گروه‌های زیر تقسیم کرد:

- کوانتوم مونت کارلو (QMC)؛ مقیاس‌گذاری^۷ با شمار اتمها N : تقریباً نمایی (نه تنها به N بلکه به پارامترهای دیگری از قبیل دمای سیستم وابسته است) [۱۷-۱۹].
- هارتری-فوک (HF)؛ مقیاس‌گذاری از مرتبه‌ی N^4 و بالاتر (به این بستگی دارد که با همبستگی‌ها چگونه رفتار کنیم) [۲۰ و ۲۱].
- تابعی چگالی (DF)؛ مقیاس‌گذاری از مرتبه‌ی N^3 و در بعضی مسائل خاص از مرتبه N [۱].
- بستگی قوی (TB)؛ مقیاس‌گذاری از مرتبه‌ی N^3 و در بعضی مسائل خاص از مرتبه‌ی N .

⁷ Scaling



شکل (۱-۱). روش های موجود در علم مواد محاسباتی

در حقیقت مقیاس گذاری محاسبات وابسته به زمان است نه به شمار اتمها N ، اما به شمار توابع پایه بستگی دارد [۲۲]. به هر حال فرض می کنیم که این کمیات به طور خطی به یکدیگر وابسته اند. تمام این تکنیک ها، به جز تکنیک های بستگی قوی، روش های ابتدا به ساکن هستند.

روشهای مونت کارلوی کوانتومی، از آنجاییکه فقط برای ملکولهای کوچک قابل محاسبه هستند، اساسا در حوزه شیمی کوانتومی قرار می گیرند. روش وردشی [۲۳]، انتشار^۸ و توابع گرین [۲۴]، از انواع روش های مونت کارلوی کوانتومی هستند. این روش ها با یک تابع موج همبسته ی صریح (تابع موج چند ذره ای) کار می کنند و انتگرال ها را با استفاده از انتگرال گیری مونت کارلو، برآورد می کنند. با اینکه این محاسبات خیلی زمان بر است ولی بیشترین دقت را تاکنون در بین دیگر روش ها داراست.

⁸ diffusion

در قلب روش هارتری-فوک، تقریب میدان متوسط قرار دارد [۲۵ و ۲۶] که اشاره به در نظر نگرفتن صحیح همبستگی بین الکترون ها دارد. به خاطر این تقریب، انرژی در محاسبات هارتری-فوک همیشه بیشتر از انرژی اصلی است. دومین تقریب در این روش این است که تابع موج باید با تعدادی تابعی توصیف شود که فقط برای تعداد محدودی از سیستم های تک الکترونی مشخص است. لذا از توابع تقریبی استفاده می شود که اغلب ترکیبات خطی اوربیتال های اسلاترگونه (STO) [۲۷ و ۲۸] (به شکل $\exp(-ax)$ یا گوسین گونه (GTO) (به شکل $\exp(-ax^2)$) هستند [۲۹ و ۳۰].

برای جمله ی همبستگی، چندین رهیافت گسترش یافته است. روش نظریه ی اختلالی مولر-پلیست [۳۱ و ۳۲]^۹ (MPn که n مرتبه ی تصحیح است)، برهمکنش پیکربندی^{۱۰} (CI) [۳۳ و ۳۴] و نظریه ی خوشه ی جفت شده^{۱۱} (CC) [۳۵ و ۳۶]، از جمله ی این روش ها هستند.

یک روش ابتدا به ساکن جایگزین، نظریه ی تابعی چگالی (DFT) است، که در آن انرژی کل، به جای تابع موج، بر حسب چگالی الکترونی کل توصیف می شود. در این نوع محاسبه، یک تقریب برای هامیلتونی و یک عبارت تقریبی هم برای چگالی الکترونی کل وجود دارد.

روش های بستگی قوی، غالباً مانند محاسبات شبه تجربی است و چیدمانی شبیه محاسبه ی هارتری-فوک دارد. با این وجود، خیلی از جملات در هامیلتونی تقریب زده شده و یا کاملاً حذف می شوند. در ساده ترین مدل بستگی قوی، دافعه ی کولمبی الکترونی صریحاً محاسبه نمی شود، بنابراین فرآیند خود-سازگاری وجود ندارد. به منظور اصلاح خطایی که در حذف این جملات از هامیلتونی ایجاد شده

^۹ Møller-Plesset

^{۱۰} Configuration Interaction

^{۱۱} Coupled Cluster theory

است، بخشهای دیگر دوباره پارامتریزه می‌شوند تا بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی یا نتایج شبیه-سازیهای ابتدا به ساکن داشته باشند.

۴-۱) نظریه‌ی تابعی چگالی

همانگونه که تاکنون بنظر می‌رسد، روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) در بین دیگر روشهای ابتدا به ساکن، در علم مواد محاسباتی و فیزیک حالت جامد، رایج‌ترین روش است. این امر، به دلیل کارایی محاسباتی بالا (حتی نسبت به روش‌های اصول اولیه) و دقت خیلی خوب این روش است. اهمیت این روش با توجه به اینکه والتر کوهن، یکی از نظریه‌پردازان این نظریه، در ۱۹۹۸ جایزه‌ی نوبل دریافت کرد، بهتر درک می‌شود.

برخلاف تصویر هارتری-فوک که از نظر مفهومی با توصیفی از الکترون‌های مجرد که با هسته و کل الکترون‌ها در سیستم برهمکنش می‌کنند، شروع می‌کند، نظریه‌ی تابعی چگالی با در نظر گرفتن کل الکترون‌ها آغاز می‌شود. همانطور که می‌دانیم، در سیستمی با N الکترون، تابع موج الکترونی تابعی از $3N$ مختصه است و از آنجایی که تابع موج بر حسب یک سری توابع پایه بسط داده می‌شود، تعداد واقعی متغیرها از شمار توابع پایه که عموماً بیشتر از $3N$ هستند، تبعیت می‌کند. به هر حال طبق نظریه تابعی چگالی، تمامی جنبه‌های ساختار الکترونی یک سیستم با الکترون‌های برهمکنشی که در یک پتانسیل خارجی (پتانسیل هسته‌ها) است، کاملاً با چگالی بار الکترونی توصیف می‌شود که این چگالی فقط تابعی از سه متغیر است!

در این نظریه، انرژی کل به سه توزیع شکافته می‌شود: انرژی جنبشی، انرژی کولمبی بخاطر برهمکنش های الکترواستاتیک کلاسیک بین کل ذرات باردار سیستم، و ترمی بنام انرژی همبستگی-تبادلی که کلیه برهمکنش های بس-ذره ای را در بر می‌گیرد. در ظاهر این جداسازی دقیق است، اما در عمل عبارت صریحی برای برهمکنش های همبستگی-تبادلی بس-ذره ای وجود ندارد. تقریب چگالی موضعی (LDA) [۳۷]، به لحاظ محاسباتی، راحت و بطور شگفت‌آوری دقیق، از کار درآمد. در این تقریب، انرژی همبستگی-تبادلی، از نتایج شناخته شده برهمکنش های بس-الکترونی در سیستمی با چگالی ثابت (گاز الکترونی همگن)، گرفته می‌شود. LDA بر اساس تصویر زیر مقدار می-دهد:

در هر نقطه از یک ملکول یا جامد، یک چگالی الکترونی خوش تعریف وجود دارد؛ در یک چنین نقطه‌ای فرض می‌شود که یک الکترون در اثر الکترون های اطرافش پاسخ یکسانی را تجربه می‌کند اگر، چگالی این الکترون های احاطه کننده در سرتاسر فضا، مقدارش با مقدار چگالی در محل الکترون مرجع، یکسان باشد. حال انرژی همبستگی-تبادلی کل ملکول یا جامد با انتگرالگیری روی توزیع های عناصر حجمی مختلف، داده می‌شود. توزیع ها، بسته به چگالی الکترونی موضعی، در هر عنصر حجمی ممکن است متفاوت باشد. LDA برای فلزات کامل، که چگالی الکترونی ثابتی دارند، دقیق است و برای سیستم هایی با چگالی الکترونی متغیر، از دقت کمتری برخوردار است. LDA همچنین بطور قابل ملاحظه‌ای برای مطالعه سیستم هایی با چگالی الکترونی بالا، مانند فلزات واسطه، مناسب است.

۱-۴-۱) نکاتی در مورد نظریه‌ی تابعی چگالی

- نظریه‌ی تابعی چگالی اولیه، نظریه‌ای برای حالت پایه است.
 - نظریه‌ی تابعی چگالی، توسعه یافته و برای حالات برانگیخته و پتانسیلهای وابسته به زمان نیز به کار گرفته می‌شود.
 - نظریه‌ی تابعی چگالی برای سیستم‌های پوسته‌باز^{۱۲} (نظریه‌ی تابعی چگالی پولاریزه‌ی اسپینی) و جامدات مغناطیسی، توسعه یافته است [۳۸].
 - روش‌های هیبریدی نظریه‌ی تابعی چگالی و هارتری-فوک نیز وجود دارد.
 - نظریه‌ی تابعی چگالی می‌تواند با توابع پایه‌ی موضعی (معمولی و گوسی) و همچنین غیر موضعی (امواج تخت)، به کار گرفته شود.
- نظریه‌ی تابعی چگالی با نظریه‌ی هارتری-فوک در بعضی قسمت‌ها مشترک است. در نظریه‌ی تابعی چگالی، چگالی کل الکترونی به چگالی‌های تک-الکترونی، که از توابع موج تک-الکترونی ساخته می‌شوند، شکسته می‌شود. این توابع موج تک-الکترونی مشابه آنهایی هستند که در نظریه‌ی هارتری-فوک است. نظریه‌ی تابعی چگالی برای سیستم‌های ملکولی، به تصویر اوربیتال ملکولی (MO) [۳۹]، مشابه رهیافت هارتری-فوک، منجر می‌شود. به دلیلی که در ابتدا گفته شد، مشخص نیست که کدامیک از این دو تصویر، رهیافت هارتری-فوک یا تابعی چگالی موضعی، نتایج بهتری می‌دهند. در حقیقت کاربردپذیری تصویر هارتری-فوک در مقابل تقریب چگالی (اسپینی) موضعی [۴۰]، به برد موثر برهمکنش‌های بس-ذره‌ای بین الکترون‌ها، بستگی دارد. اگر این برهمکنش‌ها در

¹² Open-Shell

ابعاد چندین فاصله‌ی بین اتمی باشند، توصیف هارتری- فوک بهتر خواهد بود. جملات ریاضی بکار رفته برای توصیف اثرات همبستگی الکترون ها در رهیافت هایی که بر اساس نظریه‌ی هارتری- فوک است، اوربیتال های ملکولی بزرگی هستند که روی فاصله‌ی بین اتمی بزرگی گسترده شده‌اند. حال اگر این اثرات بس- ذره‌ای بیشتر ماهیت کوتاه برد، که شاید کوچکتر از فاصله‌های بین اتمی باشد، داشته باشند، تقریب چگالی موضعی مناسب‌تر است. در چنین مواقعی، توصیف این پدیده‌های کوتاه برد با جملات ریاضی بزرگ، مثل اوربیتال های ملکولی، منجر به همگرایی کند چرخه می‌شود. نتایج تجربی نشان می‌دهد که برای خیلی از سیستم ها از قبیل فلزات، ترکیبات فلزات واسطه و همچنین ملکول های آلی و غیر آلی و خصوصا برای پیش‌بینی خواص ساختاری، LDA نتایج خوبی به دست می‌دهد. از طرف دیگر، همگرایی کند بسط های برهمکنش پیکربندی، به وضوح شناخته شده می‌باشد که این امر می‌تواند به عنوان ظهور کاراکترهای موضعی تر از برهمکنشهای بس- ذره‌ای برای خیلی از سیستمها تلقی شود.

۱-۴-۲) کاربردهای نظریه‌ی تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی، محاسبه انرژی، خواص ساختاری و ارتعاشی و همچنین پیش‌بینی خواص الکترونی، اپتیکی و مغناطیسی فاز چگال را ممکن می‌سازد. مطالعه سیستم ها، از ملکول ها و خوشه- های کوچک گرفته تا جامدات بی‌شکل و متناوب، توسط این نظریه قابل انجام است. مدل‌سازی سطوح، جذب ملکولی، واکنش های شیمیایی و خیلی از پدیده‌های دیگر تاکنون با این نظریه مطالعه