

Theorie voor DFT en VASP

Levi Slap

5 maart 2019

Inhoudsopgave

1	De Schrödingervergelijking van een veeldeeltjes systeem	3
1.1	Het opstellen van de Hamiltoniaan	3
1.2	De golffunctie	4
1.3	De Born-Oppenheimer benadering	4
1.4	De Hohenberg-Kohn theorema's	5
1.5	De Kohn-Sham methode	6
1.6	Exchange-correlation functionalen	9
1.6.1	Local Density Approximation	9
1.6.2	Generalized Gradient Approximation	9
1.6.3	Hubbard U correctie	9
1.7	Structuurbepaling	9
2	Computationale technieken	10
2.1	Bloch theorema	10
2.2	Vlakke golven	10
2.2.1	Cut-off energie	10
2.3	Beschrijving eerste Brillouin zone	11
2.4	Pseudopotentiaal	11
2.5	Projector augmented wave	12
	Referenties	13

1 De Schrödingervergelijking van een veeldeeltjes systeem

Een vaste stof is opgebouwd een groot aantal atomen die een geordend rooster vormen. Dit wordt ook een veeldeeltjes systeem genoemd. De tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking met \hat{H} de Hamiltoniaan, E de energie (eigenwaarden van \hat{H}) en Ψ de golffunctie (eigenfuncties van \hat{H}) wordt gegeven door:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

[10]

1.1 Het opstellen van de Hamiltoniaan

De Hamiltoniaan is de som van de kinetische en potentiële energie. We beschouwen een materiaal met M kernen (met label k) op positie \mathbf{R}_k met lading $Z_k e$, massa M_k en impuls \mathbf{P}_k . Er zijn ook N elektronen (met label i) met lading, $-e$, massa m_e , op positie \mathbf{r}_i en met impuls \mathbf{p}_i . De potentiële energie is hier de elektrostatische interacties tussen de deeltjes. De kinetische energie van dit systeem is, een som voor de kinetische energie van de kernen en de elektronen:

$$E_{kin} = \sum_{k=1}^M \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$$

De potentiële (Coulomb) energie van dit systeem is

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}$$

De eerste term is de kern-kern interactie, de tweede term is de elektron-elektron interactie en de laatste term is de elektron-kern interactie. De totale Hamiltoniaan wordt dan:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (2)$$

Dit kan ook verkort genoteerd worden als:

$$\hat{H} = \hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,n-n} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e}, \quad (3)$$

[10]

1.2 De golffunctie

De golffunctie Ψ is afhankelijk van de positie en spin van zowel de kernen als de elektronen. Om de notatie compact te houden bundelen we de positie coördinaten en spin van de kernen tot \mathbf{X} en die van de elektronen tot \mathbf{x} , dit alles geeft

$$\Psi = \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \quad (4)$$

We zullen nu vergelijking 1 herschrijven met behulp van vergelijkingen 3 en 4 waarbij we de termen wat van plaats wisselen.

$$[(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})]\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \quad (5)$$

Merk op dat het eerste deel enkel afhankelijk is van de posities van de kernen. [10]

1.3 De Born-Oppenheimer benadering

Vergelijking 5 is zo herschrijven dat het eerste deel enkel afhankelijk is van de kernen. De Born-Oppenheimer benadering gaat uit van het idee dat de elektronen lichter zijn en zich ook sneller bewegen tov. de kernen. Dit heeft tot gevolg dat de elektronen zich ogenblikkelijk zullen aanpassen aan een veranderingen in positie van de kernen. De golffunctie kunnen we dan benaderend schrijven als:

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \approx \Psi_n(\mathbf{X}) \cdot \Psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}). \quad (6)$$

Hierin ziet men dat de eerste term enkel afhankelijk is van de positie van de kernen. We introduceren de benadering 6 in de Schrödingervergelijking 5

$$\begin{aligned} & [(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})]\Psi_n \cdot \Psi_e \\ &= (\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n \cdot \Psi_e + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_n \cdot \Psi_e \\ &\approx \Psi_e(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n + \Psi_n(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e = E \cdot \Psi_n \cdot \Psi_e \end{aligned} \quad (7)$$

waarbij we de term $\hat{H}_{k,n} \cdot \Psi_e$ hebben verwaarloosd (dwz. de elektronen hebben geen invloed op de kinetische energie van de kernen, wat aannemelijk is gezien hun enorm verschil in massa). We delen nu vergelijking 7 door vergelijking 6

$$\frac{(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e}) \cdot \Psi_e}{\Psi_e} = E - \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) \cdot \Psi_n}{\Psi_n} \quad (8)$$

We merken op dat het rechter lid van vergelijking 8 onafhankelijk is van de positie van de elektronen (\mathbf{x}). In het rechterlid stelt de eerste term de kinetische energie van de kernen voor, de tweede term is de potentiële energie tussen de kernen, beide duidelijk onafhankelijk van de elektronen. We stellen daarom het rechter lid gelijk aan $E_e(\mathbf{X})$. Hieruit volgt de Schrödingervergelijking voor de elektronen:

$$(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e}) \cdot \Psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X})\Psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \quad (9)$$

De kernen produceren een potentiaal waarin de elektronen zich bewegen. Men kiest een vaste positie voor de kernen en berekent via vergelijking 9 E_e . Met behulp van

$$E_e = E - \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) \cdot \Psi_n}{\Psi_n} \quad (10)$$

kan men zo de totale energie bepalen. [7]

1.4 De Hohenberg-Kohn theorema's

Uit de vorige sectie halen we dat als we vergelijking 9 kunnen oplossen dat we dan de totale energie kennen.

De golffunctie Ψ_e is echter afhankelijk van $3N$ coördinaten en N spin coördinaten (systeem met N deeltjes). Zelfs voor de meeste eenvoudige vaste stoffen komt dit neer op enorm veel variabelen. We zullen het aantal variabelen beperken door niet naar elektronen afzonderlijk te kijken maar naar een elektronendichtheid. De elektronen dichtheid wordt gegeven door:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi_e | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_e \rangle$$

met de elektronen dichtheid operator

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

Hohenberg en Kohn hebben aangetoond dat het mogelijk is om elke grondtoestandseigenschap te bepalen uit de elektronendichtheid (het is dus geen benadering). Meer formeel wordt dit [4]:

Theorema 1: Via de elektronen grondtoestandsdichtheid in de positie ruimte kan men elke grondtoestandseigenschap bepalen. Elke grondtoestandseigenschap kan beschreven worden als een unieke functionaal¹ van de elektronendichtheid.

Theorema 2: Elke elektronendichtheid die niet de grondtoestandsdichtheid is geeft een energie groter als de grondtoestandsenergie.

Het laatste theorema zegt ons dat we de grondtoestandsenergie kunnen bepalen door de energie te minimaliseren in functie van de dichtheid. Merk op dat bovenstaande theorema's enkel aangeven dat je elke grondtoestandseigenschap kan bepalen maar niet hoe.

Vergelijking 9 kan men via het eerste theorema herschrijven in functionaal vorm. De grondtoestandsenergie is een functie die afhankelijk is van een functie, de dichtheid, het is hierdoor een functionaal.

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int V_c(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E'_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

De eerste term is de kinetische energie, de tweede is de potentiaal gevormt door de kernen waarin de elektronen zich voortbewegen, de derde term is de klassieke Coulomb

¹Een functionaal is een functie waarvan de argumenten en/of de waarde functies zijn.

interactie tussen de elektronen. De laatste term zijn exchange en correlatie effecten, deze hebben geen klassieke equivalentie. De exchange is het gevolg dat een elektron golf functie antisymmetrisch dient te zijn voor verwisseling van elektronen.

1.5 De Kohn-Sham methode

Om [11](#) op te lossen hebben Kohn en Sham een methode uitgedacht waarbij ze vertrekken van een niet-interagerend systeem. [\[11\]](#) Dit systeem heeft dezelfde dichtheid en energie als het originele probleem. De energie voor het niet-interagerend systeem:

$$E'_e[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (12)$$

Waarbij V_{eff} zo gekozen zal worden dat de dichtheid en energie gelijk is als voor [11](#). Het niet-interagerend systeem kan men ook beschrijven als de som van N afzonderlijke eendeeltjes golf functies (ϕ) (ook wel de Kohn-Sham orbitalen genoemd) omdat de deeltjes geen invloed op elkaar uitoefenen. Voor ons fictief systeem is de Hamiltoniaan:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N [-1/2\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i)] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i) \quad (13)$$

en de Schrödingervergelijking wordt

$$\hat{h}_{eff}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (14)$$

De dichtheid wordt nu:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (15)$$

Als we vergelijking [11](#) en [12](#) gelijk stellen dan krijgen we (we bepalen V_{eff} zodat het niet-interagerend systeem overeenkomt met het gezochte systeem):

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho} \quad (16)$$

We kunnen dit ook herschrijven als:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (17)$$

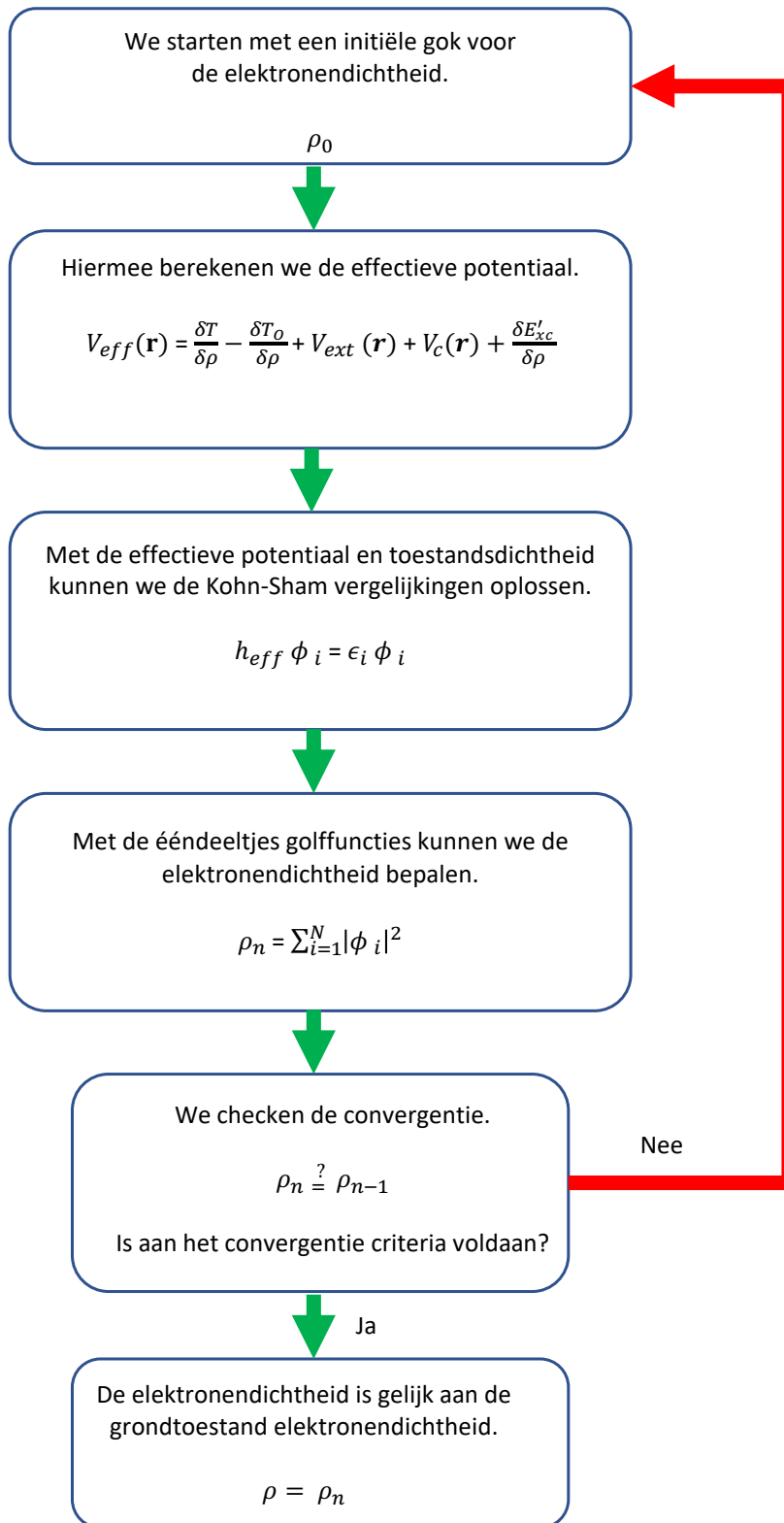
Waarbij we de exchange-correlation energie hebben gedefinieerd:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho} \quad (18)$$

Deze exchange-correlation energie is onbekend en dient benaderd te worden.

Vergelijking 14 en 17 worden de Kohn-Sham vergelijkingen genoemd. Om dichtheid van het systeem te bepalen hebben we de eendeeltjes golffuncties nodig, deze vinden we dankzij de Kohn-Sham vergelijkingen. Maar voor V_{eff} , vergelijking 17, hebben we de dichtheid nodig.

Dit probleem kunnen we oplossen door een Self Consistent Field (SCF) oplossingsmethode. Figuur geeft 1 een waargave van het gebruikte schema. We kunnen bovenstaande oplossingsmethode uitbreiden naar spin-gepolariseerde systemen. Hiervoor splitsen we de dichtheid in een spin-up en spin-down deel. De elektronen energie wordt nu een functie van de elektronen dichtheid en spin dichtheid.



Figuur 1: Kohn-Sham SCF methode

1.6 Exchange-correlation functionalen

Om de Kohn-Sham methode toe te passen moeten we een benadering maken voor de exchange-correlation energieterm. Er zijn verschillende benaderingen gevonden doorheen de jaren, wij bespreken enkel diegene die gebruikt werden in deze thesis.

1.6.1 Local Density Approximation

In de Local Density Approximation (LDA) wordt het materiaal opgedeeld in infinitesimale volumes waarin de dichtheid als constant beschouwd wordt. De XC energie kan dan geschreven worden als

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr, \quad (19)$$

hierin is $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ de XC energie functie voor een homogeen elektronengas. [9].

1.6.2 Generalized Gradient Approximation

In Generalized Gradient Approximation (GGA) wordt er wel rekening gehouden met de variaties in dichtheden tussen de naburige punten (maw. de gradiënt). De XC energie

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (20)$$

In deze thesis zullen we gebruiken maken van een functionaal voorgesteld door Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [6].

1.6.3 Hubbard U correctie

De LDA en GGA benadering is meestal onnauwkeurig in het beschrijven van systemen die gelokaliseerde d en f-elektronen hebben. Men gaat dit tegen door de sterk gecorreleerde d en f-elektronen anders te beschrijven en de overige elektronen ongemoeid te laten. [5]

1.7 Structuurbepaling

De Kohn-Sham methode heeft gebruik gemaakt van de Born-Oppenheimer benadering, de elektronen bewegen zich in een statisch veld van kernen. Maar de positie van de kernen heeft wel degelijk een invloed op de grondtoestandsenergie. Om deze te optimaliseren wordt er gewerkt met een intiële gok (positie) waarvoor de elektronen energie wordt berekend. Hierna worden de kernen verplaatst en wordt opnieuw het Kohn-Sham schema afgewerkt. Dit wordt gedaan tot de krachten tussen de kernen kleiner is dan een gekozen convergentie criterium. De krachten worden gegeven door:

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} \quad (21)$$

met E de energie van de elektronen en de kernen.

$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1}Z_{k_2}}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|}$$

Dit is vergelijkig [10](#) waarbij de kinetische energie wegvalt omdat de kernen statisch zijn. [\[10\]](#)

2 Computationale technieken

2.1 Bloch theorema

Een kristal is opgebouwd uit zeer vele kleine eenheidscellen. Deze eenheidscellen zijn de bouwstenen waaruit we door translaties (\mathbf{T}) het gehele kristal kunnen vormen. De elektronen bevinden zich dus in een periodische potentiaal veroorzaakt door de kernen. Voor deze elektronen geldt dan ook Bloch theorema:

De eigenfuncties van de golfvergelijking voor een periodische potentiaal zijn het product van een vlakke golf $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$ met een functie $u_g(\mathbf{r})$ met dezelfde periodiciteit als het rooster. [\[1\]](#)

We kunnen dan ook de Kohn-Sham orbitalen herschrijven als:

$$\phi_g(\mathbf{r}) = u_g(\mathbf{r})e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (22)$$

Waarbij \mathbf{g} een willekeurige reciproke vector is. We kunnen deze vector terugbrengen tot de eerste Brillouin zone daar: $\mathbf{g} = \mathbf{G} + \mathbf{k}$. Waarbij \mathbf{G} het reciproke equivalent is van \mathbf{T} en \mathbf{k} een vector in de eerste Brillouin zone is. We kunnen dan de willekeurige Kohn-Sham orbitaal als volgt herschrijven:

$$\phi_g(\mathbf{r}) = (u_g(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (23)$$

Waar we het gedeelte tussen haakjes kunnen herschrijven daar dit enkel afhangt van de periodiciteit van het kristal.

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (24)$$

De band index n geeft aan uit welke Brillouin zone \mathbf{g} komt. We kunnen dus elk Kohn-Sham orbitaal beschrijven binnen de eerste Brillouin zone.

2.2 Vlakke golven

Als basisset voor het oplossen van de Kohn-Sham vergelijkingen maken we gebruik van vlakke golven: $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ (met \mathbf{G} een reciproke rooster vector). We willen nu vergelijking [24](#) herschrijven door de term $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als een lineaire combinatie van vlakke golf te beschrijven.

De Kohn-Sham orbitalen worden dan:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (25)$$

2.2.1 Cut-off energie

De vergelijking [25](#) loopt over de reciproke roostervectoren \mathbf{G} , die oneindig doorlopen. Voor praktische berekeningen zullen we een beperking leggen op de aantal vectoren. We zullen dit doen door een maximale \mathbf{G} in te stellen, waarmee we een energie associeren:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e} \quad (26)$$

Dit laatste kan als volgt begrepen worden. De kinetische energie van een vrij elektron met golfvector \mathbf{k} wordt gegeven door: $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Met de cut-off energie kan men bepalen hoeveel vlakke golven er worden gebruikt in de ontwikkeling van de Kohn-Sham orbitalen.

2.3 Beschrijving eerste Brillouin zone

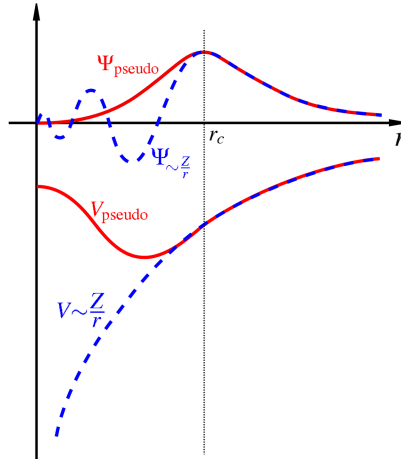
Dankzij het Bloch theorema kunnen we elk Kohn-Sham orbitaal beschrijven binnen de eerste BZ. Voor een oneindig kristal is de vector \mathbf{k} een continue variabele is, hierdoor moeten we integreren over de eerste Brillouin Zone. Maar dit is praktisch niet mogelijk, we zullen deze integraal dan ook benaderen door een som over de \mathbf{k} -punten. We kunnen deze punten efficiënt kiezen (sommige punten zijn equivalent door symmetrie) om zo de rekentijd te verminderen. In deze thesis zullen we uitsluitend gebruik maken van het Monkhorst-Pack mesh. Dit wordt gegeven door:

$$\mathbf{k}(n_1, n_2, n_3) = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i \quad (27)$$

met \mathbf{b}_i de reciproke roostervectoren en n_i loopt over het aantal \mathbf{k} -punten in de i richting ($i=x,y,z$) tot N_i (het aantal \mathbf{k} -punten). [8] Een aantal van de \mathbf{k} -punten kunnen equivalent zijn aan elkaar door symmetrie. De niet-equivalente \mathbf{k} -punten vormen de irreduciebele \mathbf{k} -punten (irr \mathbf{k} -punten).

2.4 Pseudopotentiaal

Bij de pseudopotentiaal (PP) methode worden de *core-elektronen* (zijn diegene op een afstand minder als r_c) als vast beschouwd, enkel de valentie elektronen worden doorheen de berekening geüpdate omdat zij instaan voor de bindingen. [3] De orbitalen (eendeeltjes golf functies) die gevonden worden met de Kohn-Sham methode kunnen sterk oscilleren naarmate men dicht bij de kern komt. Het is moeilijk (men heeft veel termen nodig) om via vlakke golven deze goed te kunnen beschrijven. Men zal een pseudopotentiaal gebruiken die op een afstanden groter dan r_c van de kern exact overlapt met de eigenlijke potentiaal maar dicht bij de kern een glad gedrag vertoont. Op figuur 2 wordt het effect van een pseudopotentiaal weergegeven, deze geeft aanleiding tot een pseudo-orbitaal die vanaf een afstand r_c van de kern exact is.



Figuur 2: De echte golffunctie en potentiaal (in blauw) worden benaderd door benaderd door een pseudopotentiaal (in het rood). Merk op dat voor afstanden groter als r_c de pseudopotentiaal exact overeenkomt met de echte potentiaal.

2.5 Projector augmented wave

Bij de pseudopotentiaal werd er reeds vermeld dat het moeilijk (lees: veel termen vraagt) is om via vlakke golven een correcte beschrijving te geven van de orbitalen dicht bij de kern. In een augmented wave (AW) methode maakt men gebruik van een andere basis (partiële golven) waarin het gebied dicht tegen de kern wel gemakkelijk/efficiënt kan beschreven worden en men zo alle elektronen in rekening brengt. Hierdoor is een augmented wave methode een *all-electron methode*. De projector augmented wave (PAW) methode is de brug tussen de pseudopotentiaal en een augmented wave methode. De PAW methode maakt gebruik van transformaties tussen de twee basissen van PP en AW waaruit alle eigenschappen van de echte golffuncties kunnen geconstrueerd worden. Bij de PAW methode worden de core elektronen niet geüpdate tijdens de berekeningen. [2]

Referenties

- [1] Felix Bloch. „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”. In: *Zeitschrift für Physik* 52 (1929).
- [2] P. E. Blöchl. „Projector augmented-wave method”. In: *Physical Review B* 50 (1994).
- [3] Hans Hellmann. „A new approximation method in the problem of many electrons”. In: *Journal of Chemical Physics* 3 (1935), p. 61.
- [4] P. Hohenberg en W. Kohn. „Inhomogeneous Electron Gas”. In: *Physical Review* 136 (1964), B864–B871.
- [5] J. Hubbard. „Electron correlations in narrow energy bands”. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 276 (1965), p. 238–257.
- [6] Kieron Burke John P. Perdew en Matthias Ernzerhof. „Generalized Gradient Approximation Made Simple”. In: *Phys. Rev. Lett* 77 (1996).
- [7] J. Robert Oppenheimer Max Born. „Zur Quantentheorie der Molekeln”. In: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457–484.
- [8] Hendrik J. Monkhorst en James D. Pack. „Special points for Brillouin-zone integrations”. In: *Physical Review B* 13 (1976).
- [9] John P. Perdew en Yue Wang. „Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. In: *Physical Review B* 23 (1992).
- [10] Michael Springborg. *Methods of electronic-structure calculations : from molecules to solids*. Wiley, 2000.
- [11] L. J. Sham W. Kohn. „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. In: *Physical Review* 140 (1965), A1133–A1138.