

## Kapitel 3: Lokale Dichte–Näherung LDA

### 3.1 Dichte–Funktional

Hohenberg und Kohn [3.1] gehen davon aus, daß die Grundzustandsenergie eines wechselwirkenden und außerdem inhomogenen Elektronengases in einem statischen Potential  $v(\mathbf{r})$  in der folgenden Form geschrieben werden kann

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n], \quad (3.1)$$

wobei  $n(\mathbf{r})$  die Dichte und  $G[n]$  ein Funktional dieser Dichte sein soll<sup>1</sup>.

Der erste Term ist die elektrostatische Energie zwischen den Atomkernen und Elektronen und der zweite der Coulombterm der Elektronen. Der Ausdruck  $G$  enthält die kinetische Energie der Elektronen und die Austauschenergie und weitere Wechselwirkungsbeiträge, die als Korrelationsenergie bezeichnet werden. Faßt man die beiden letzten Beiträge zusammen, dann ist nach Kohn und Sham [3.2]

$$G[n] \equiv T[n] + E_{xc}[n] \quad (3.2)$$

mit der kinetischen Energie  $T_s[n]$  und der Austausch– und Korrelationsenergie  $E_{xc}[n]$ . In Slaters ursprünglichen Form wäre der zweite Term nur vom Austausch abhängig, d.h.  $E_{xc} = E_x$  mit der Form

$$E_x = -\alpha \frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{4/3} \quad (3.3)$$

und  $\alpha = 1$ , während für ein homogenes Elektronengas  $\alpha = \frac{2}{3}$  nach Dirac [3.3] ist.

Das Problem dabei ist, daß für ein beliebiges  $n(\mathbf{r})$  keine Formel für  $E_{xc}[n]$  angegeben werden kann. Wenn sich  $n(\mathbf{r})$  ausreichend langsam verändert, sind mehrere effiziente Approximationen vorgeschlagen worden (siehe z.B. [3.4]). Man schreibt den Term  $E_{xc}$  in der folgenden Form

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.4)$$

wobei  $\epsilon_{xc}(n)$  dann die Austausch- und Korrelationsenergie eines einzelnen Elektrons im homogenen Elektronengas der Dichte  $n$  ist. Die Approximation besteht in der Annahme, daß die Gleichung (3.4) eine angemessene Darstellung der Austausch- und Korrelationsenergie auch für ein inhomogenes Elektronensystem ist.

Das Minimum von  $E$  nach (3.1) legt die richtige Dichte  $n(\mathbf{r})$  fest. Mit der Nebenbedingung,

$$\int \delta n(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.5)$$

---

<sup>1</sup> Die Elementarladung ist 1. Längen sind in  $a_{Bohr}$  und Energien in Hartree=2 Rydberg.

daß sich die Elektronenzahl nicht ändert, erhält man

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (3.6)$$

Dabei ist

$$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.7)$$

das elektrostatische Potential und

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n \epsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (3.8)$$

der Austausch- und Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential eines homogenen Elektronengases der Dichte  $n$ , das mit (3.8) ortsabhängig wird. Die Bestimmung der elektronischen Dichte ist ähnlich zum Thomas–Fermi–Verfahren, ergänzt durch einen Term (3.8) analog zur Ergänzung durch einen Austauschterm, wie ihn Dirac vorgeschlagen hat. Der zentrale Punkt dieser lokalen Dichtenäherung ist, die explizite Konstruktion der Vielteilchenwellenfunktionen zu vermeiden, wie beim Verfahren nach Thomas–Fermi und Dirac.

Jedoch für die kinetische Energie, den zweiten Term in (3.6), muß man Wellenfunktionen verwenden. Man nimmt einfach die kinetische Energie  $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r})$  wechselwirkungsfreier Elektronen und erhält aus (3.6) eine Schrödingergleichung durch Variation der Wellenfunktionen  $\delta\psi^*$  statt der Dichten  $\delta n$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

vom Einteilchen–Typ. Sie beschreibt die Bewegung aller Elektronen in einem gemeinsamen Potential  $\phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))$ , das selbstkonsistent wie bei einer Molekularfeldtheorie bestimmt werden muß. Dies geschieht über die Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.10)$$

nachdem man (3.9) für  $N$  Wellenfunktionen mit den niedrigsten Energien  $\epsilon_i$  gelöst hat, wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen ist. Mit der Dichte  $n(\mathbf{r})$  berechnet man neue Potentiale für die Schrödingergleichung (3.9) und bringt das Iterationsverfahren bis zur Konvergenz. Diese Prozedur ist wie beim Hartree–Fock–Verfahren, sie ist jedoch technisch einfacher, weil hier der Austausch “lokal” ist. Im Prinzip enthält die “lokale Dichtenäherung” auch Vielteilchenkorrekturen jenseits der Hartree–Fock–Approximation.

Die Energie ist durch

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r}) [\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

gegeben. Die Funktion  $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  in (3.4) wird in eine Summe von Austausch- und Korrelationsbeiträgen aufgeteilt

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n). \quad (3.12)$$

In der Dirac-Form erhält man mit  $\alpha = \frac{2}{3}$  aus (3.3)

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (3.13)$$

und mit (3.8)

$$\mu_x(\mathbf{r}) = -\left( \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (3.14)$$

Den Wert für  $\mu_x(\mathbf{r})$  in Gl. (3.14) findet man auch schon bei Gáspár [3.5]. Slaters Wert war ursprünglich um den Faktor  $\frac{3}{2}$  größer, in seiner sogenannten  $X_\alpha$ -Methode variierte dieser Parameter  $\alpha$  in (3.3) zum kleineren Wert hin [3.6]. Seit der Arbeit von Kohn und Sham ergänzt man meist den für die Rechnungen zu kleinen Wert von (3.14) durch einen Korrelationsanteil  $\mu_c$ .

Meist sind die Formeln für den Korrelationsanteil kompliziert, weil sie durch Interpolation und Fit von gut bekannten Grenzfällen erzeugt werden. Siehe z.B. die Arbeit von Tong und Sham [3.7]. Eine Ausnahme ist die Formel von Hedin und Lundqvist [3.8]

$$\mu_c = -0.045 \left\{ (1 + x^3) \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right\} \quad \text{mit} \quad x = \frac{r_s}{21}. \quad (3.15)$$

Dabei ist  $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$  bei konstanter Dichte  $n$  der Radius (hier in Einheiten des Bohrschen Radius) einer Kugel mit genau einem Elektron darin.

### 3.2 LDA+U

An der lokalen Dichte-Näherung ist immer kritisiert worden, daß sie für sogenannte stark korrelierte Materialien nutzlos ist. Diese Klage bezieht sich z.B. auf den Mißerfolg, eine passende Beschreibung für die Mott-Isolatoren wie die  $3d$ -Übergangsmetal-Oxyde zu geben. Verwendet man die lokale Spindichte-Näherung (LSDA), dann wird die antiferromagnetische Struktur im Grundzustand für die Reihe MnO, ... NiO reproduziert. Aber die Rechnung sagt vorher, daß CoO und FeO Metalle sind, obwohl alle Oxyde in Realität Isolatoren mit gut entwickelten Korrelationslücken sind. Damit ist auch der Erfolg der LSDA, beim NiO mit einer kleinen Lücke [3.9] im Vergleich zu den experimentell bestimmten großen Lücken [3.10, 11], bestenfalls qualitativ. Die Bezeichnungen Mott-Isolatoren und Korrelationslücken weisen auf das Versagen der Bandstrukturmethode hin.

Es gibt zwei Methoden, um diesen Defekt zu heilen. Eine basiert auf der LDA+U von Anisimov u.a. [3.12, 13] und die andere auf der Korrektur der Selbstwechselwirkung oder SIC von Svane und Gunnarson [3.14]. Der nächste Abschnitt wird sich mit der Selbstwechselwirkung beschäftigen. Daneben gibt es noch die Hartree-Fock-Rechnungen, die in MnO und NiO sehr große Lücken von einem Rydberg produzieren [3.15].

Die Idee der LDA+U Methode ist die Zerlegung der elektronischen Zustände in zwei Untersystemen: lokalisierte  $d$ - oder  $f$ -Elektronen, für die die Coulombwechselwirkung mit einem zusätzlichen Term  $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$  wie im Hubbard-Modell berücksichtigt werden soll, und unlokalisierende  $s$  und  $p$  Elektronen, die mit Benutzung eines orbitalunabhängigen Einteilchenpotential mit der LSDA berechnet werden können. Anisimov u.a. [3.12] addieren eine orbitalabhängige Korrektur zu dem LDA-Potential. Sie gehen davon aus, daß mit der Anzahl der  $d$ -Elektronen  $N$  die Energie für  $d$ - $d$  Wechselwirkung  $E_{Coul} = UN(N-1)/2$  ist. Jedenfalls kann man die Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Elektronen in der LDA so parametrisieren und versuchen, den Parameter  $U$  numerisch zu bestimmen. Diese Energie wird von der LDA-Energie subtrahiert und einem Hubbard Term addiert. Das Funktional hat damit folgende Struktur

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j . \quad (3.16)$$

Mit der Ableitung dieser Energie nach der Besetzungszahl  $n_i$  erhält man die Orbitalenergie, d.h., für  $\partial E_{LDA+U} / \partial n_i$  ergibt sich

$$\epsilon_i^{LDA+U} = \epsilon_i^{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (3.17)$$

und damit eine Verschiebung der LDA-Orbitalenergie um  $-U/2$  für ein besetztes Orbital mit  $n_i = 1$  und um  $+U/2$  für ein unbesetztes Orbital mit  $n_i = 0$ . Addiert man die Verschiebung aller  $N$  besetzten  $d$ -Orbitale, dann erhält man  $-\frac{1}{2}UN$ . Diesen Wert kann

man als Korrektur der Selbstwechselwirkung auffassen, der die inkorrekte Coulombenergie der  $N$  besetzten  $d$ -Orbitale  $\frac{1}{2}UN^2$  korrigiert, d.h., es gilt  $\frac{1}{2}UN^2 - \frac{1}{2}UN = \frac{1}{2}UN(N-1)$ .

Wie kann man den zunächst freien Parameter  $U$  festlegen? Die Idee ist, die Energie in der einfachen LDA als Funktion der  $N$  zu berechnen [3.13,16,17]. Benutzt wird eine LDA mit Zwangsbedingungen, bei der die Besetzungszahl der  $d$ -Orbitale fixiert ist, während es den anderen Elektronen erlaubt ist, selbstkonsistent zu relaxieren [3.16]. Durch die Variation dieser Besetzungszahl  $\delta N$  erhält man  $U$  aus der Gesamtenergie durch  $U = \frac{\delta^2 E_{tot}}{\delta N^2}$ . Die Werte, die man bekommt, sind meistens sehr groß  $U \approx 7\text{ eV}$  für  $\text{Cu}^{2+}$ . Hier soll  $U$  als freier Parameter benutzt werden, zumal die Programme, die hier benutzt werden, es nicht gestatten, die  $3d$ -Zustände als fixierte Rumpfungszustände zu betrachten.

### 3.3 Selbstwechselwirkungskorrektur SIC

Das Problem der Selbstwechselwirkung hängt eng mit den Dichteformulierung wie in (3.1) zusammen. Dort ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U$  als "Funktional" der Gesamtdichten der Elektronen  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' . \quad (3.18)$$

Es enthält damit unphysikalische Anteile der Form

$$U_{ii} = \frac{1}{2} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' , \quad (3.19)$$

die bei einem Variationsverfahren, das von Wellenfunktionen statt von Dichten ausgeht, nicht auftauchen können. Elektronenzustände können wegen des Pauliverbots nicht zweimal besetzt werden. Im Hartree-Fock-Verfahren gibt es sie zwar, aber sie erscheinen dann auch mit negativen Vorzeichen in der Austauschenergie noch einmal

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} , \quad (3.20)$$

wenn in der Summe  $i = j$  ist. In der lokalen Dichtenäherung wird mit (3.3) die Austauschenergie (3.20) nur approximiert, so daß möglicherweise die Anteile der Selbstwechselwirkung (3.19) im Coulombterm  $U[n]$  unvollständig kompensiert werden. Insbesondere für Übergangsmetallionen in Halogeniden oder Oxyden führt die unvollständige Kompensation zu unphysikalischen Resultaten, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert bei  $\text{CoO}$  oder  $\text{FeO}$ .

Deshalb haben Perdew und Zunger [3.18] vorgeschlagen, die Selbstwechselwirkung explizit zu eliminieren. Dies ist eigentlich ein Rückgriff auf die Berechnung von Atomen

nach Hartree und er führt zu zustands- oder orbitalabhängigen Potentialen. Anstelle der Schrödingergleichung (3.9) muß die folgende Gleichung nach Svane [3.19]

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) - \phi_i^s(\mathbf{r})]\right\}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_{ii}\psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{\substack{\text{besetzt} \\ \mathbf{j}\neq\mathbf{i}}} \epsilon_{ij}\psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

gelöst werden. Dies ist ein großes technisches Problem mit dem vom Orbital  $i$  abhängigen Selbstpotential

$$\phi_i^s(\mathbf{r}) = \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(|\psi_i(\mathbf{r})|^2), \quad (3.22)$$

das in (3.21) subtrahiert wird. Der Austausch- und Korrelationsanteil muß natürlich auch korrigiert werden. Das Problem mit den Gleichungen (3.21) ist, daß die Lagrangemultiplikatoren  $\epsilon_{ij}$ , die von den Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen der Wellenfunktionen  $\psi_i$  herrühren, nicht mehr von vornherein “diagonal” gewählt werden können. Die Orbitalabhängigkeit selektioniert eine bestimmte Basis für die besetzten Orbitale, die nicht mehr durch orthogonale oder unitäre Transformationen verändert werden können. Wählt man von Anfang an die  $\epsilon_{ij}$  diagonal, dann sind, wie bekannt, die  $\psi_i$  nicht mehr orthogonal. Weniger bekannt ist die Tatsache, daß für die chemische Bindung bei Molekülen die Orbitale der Atome so ausgewählt werden sollten, daß ihre Coulombselbstwechselwirkung am größten ist [3.20], weil ja wie in Gl.(3.21) und (3.22) der Selbstanteil abgezogen wird.

Eine wirkliche Lösung der SIC-Gleichungen (3.21) und (3.22) ist nicht einfach [3.20, 21], so daß dieses Verfahren keine weite Verbreitung gefunden hat, obwohl für die Hoch- $T_c$ -Materialien [3.22] und für Übergangsmetalloxyde [3.14] die Ergebnisse wirklich besser sind als mit der LDA bzw. LSDA.

### 3.4 Andere Dichtefunktionale

In der Arbeit werden ausschließlich Spindichtefunktionale oder LSD-Funktionale verwendet, um magnetische Lösungen finden zu können. Besonders die Substanzen, die hier untersucht werden sollen und die einen Jahn-Teller-Effekt zeigen, sind bei tiefen Temperaturen magnetisch geordnet. Der spinabhängige Austausch ist anstelle von (3.3)

$$E_x^{LSD} = -\frac{3}{4} \left( \frac{2 \cdot 3}{\pi} \right)^{1/3} \int d\mathbf{r} \{ n_{\uparrow}(\mathbf{r})^{4/3} + n_{\downarrow}(\mathbf{r})^{4/3} \}. \quad (3.23)$$

Eigentlich gibt es eine Austauschenergie nur zwischen gleichen Spins, und die Austauschenergie (3.3) ohne Spindichten ergibt sich aus der obigen Gleichung mit  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = n/2$ . Offensichtlich kann man die Korrelationsenergie nicht auf diese einfache Weise als eine Summe von  $\uparrow$ -Anteil und  $\downarrow$ -Anteil nehmen, für Details siehe z.B. [3.4].

Ein allgemeines Problem der Dichtefunktionalrechnungen ist, daß Lücken, wie weiter oben für die Metalloxyde diskutiert, zu klein sind. Bei Halbleitern tritt dieser Defekt auch auf. Abhilfe kann man von der GGA-Methode erwarten. Für die Berechnung kleiner Moleküle ist diese “Generalized Gradient Approximation” sicherlich wichtiger, weil damit die Grundzustandsenergie verlässlicher berechnet werden kann. Der absolute Wert der Grundzustandsenergie für ein Kristall, der z.B. aus  $K_2CuF_4$  besteht, ist aber ziemlich bedeutungslos. Nur relative Werte für den Vergleich verschiedener Strukturen derselben Substanz zählen eigentlich. Hierbei kann die GGA-Methode Verbesserungen bringen, aber der größere numerische Aufwand muß auch berücksichtigt werden. Insbesondere haben wir bemerkt, daß die Iterationen für die GGA eine Tendenz zu größerer Instabilität haben.

Die GGA berücksichtigt für die Austauschenergie die Abweichung von einer konstanten Elektronendichte  $n(\mathbf{r}) = \text{konst.}$  Statt der Abhängigkeit  $\propto \int d\mathbf{r} n^{4/3}$  von Gl.(3.3) oder (3.23) kann man eine Abhängigkeit der Austauschenergie von dem Gradienten der Dichte  $\nabla n(\mathbf{r})$  konstruieren und erhält

$$E_x^{grad} \propto \int d\mathbf{r} n^{4/3} \cdot \left| \frac{\nabla n}{n^{4/3}} \right|^2 \quad (3.24)$$

aus der Forderung, daß Skalierungsverhalten bei Längenänderungen gleich dem von  $n^{4/3}$  sein sollte [3.23]. Man findet diesen Ansatz in der grundlegenden Veröffentlichung von Kohn und Sham [3.2]. Noch weiter zurück hat von Weizsäcker solche Gradientenentwicklung verwendet, um die kinetische Energie  $T[n] \propto \int d\mathbf{r} n^{5/3}$  in der Thomas-Fermi-Näherung mit Hilfe von  $\int d\mathbf{r} n |\nabla n/n|^2$  [3.24] zu verbessern.

Aber erst in letzter Zeit hat man für das Austausch- und Korrelationsfunktional für inhomogene elektronische Systeme einen Zugang erschlossen, der dann für die numerische Anwendung Verbesserungen gebracht hat [3.25]. Dabei genügt es nicht, den Koeffizienten vor dem Integral in (3.23) zu bestimmen und auch den Korrelationsanteil mit zu

berücksichtigen. Man muß auch die Abhängigkeit von Gradienten der Dichte, die groß sind, modifizieren, denn in der einfachen Form (3.23) ist diese Korrektur nicht verwendbar, siehe hierzu auch [3.26].

### Literatur für Kapitel 3

- [3.1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [3.2] W. Kohn & L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev, **140**, A 1133 (1965).
- [3.3] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [3.4] R.G. Parr & W. Yang, *Density-functional theory of atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [3.5] R. Gáspár, *Über eine Approximation des Hartree-Fockshen Potentials durch eine universelle Potentialfunktion*, Acta Phys. Acda. Sci. Hung. **3**, 263 (1954).
- [3.6] I. Lingren & K.H. Schwarz, *Analysis of the electronic exchange in atoms*, Phys. Rev. A5, 542 (1972).
- [3.7] B.Y. Tong & L.J. Sham, *Application to a self-consistent scheme including exchange and correlations effects to atoms*, Phys. Rev. **144**, 1 (1966).
- [3.8] L. Hedin & B.I. Lundquist, *Explicit local exchange-correlation potentials*, J. Phys. C **4**, 2064(1971).
- [3.9] K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams & J. Kuebler, *Transition-metal monooxides: Band or Mott insulators*, Phys. Rev. **B 30**, 4734 (1984).
- [3.10] R.J. Powell and W.E. Spicer, *Optical Properties of NiO and CoO* Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [3.11] G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- [3.12] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [3.13] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, and G.A. Sawatzky, *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [3.14] A. Svane & O. Gunnarsson, *Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism*, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [3.15] M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt & E. Aprá, *Ab initio study of MnO and NiO*, Phys. Rev. B **50**, 5041 (1994).
- [3.16] O. Gunnarsson, O.K. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen, *Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe*, Phys. Rev. B **39**, 1708 (1989).

- [3.17] V. Anisimov and O. Gunnarsson, *Density–functional calculation of effective Coulomb interactions in metals*, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [3.18] J.P. Perdew & A. Zunger, *Self–interaction correction to density–functional approximations for many electron systems*, Phys. Rev. **B23** 5048 (1981).
- [3.19] A. Svane, *Electronic Structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in the Self–Interaction–Corrected Density Functional Formalism*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1900 (1992).
- [3.20] C. Edmiston & K. Ruedenberg, *Localized atomic and molecular orbitals*, Rev. Mod. Phys. **35**, 457 (1963).
- [3.21] A. Svane & O. Gunnarsson, *Anti–ferromagnetic moment formation in the self–interaction corrected density functional formalism*, Europhys. Lett. **7**, 171 (1988).
- [3.22] M.M. Temmerman, H. Winter, Z. Szotek & A. Svane *Cu valency change induced by O doping in YBCO*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2435 (2001).
- [3.23] L. Szasz, I. Berrios–Pagan & G. McGinn, *Density–functional formalism*, Z. Naturforsch. **30a**, 1516 (1975).
- [3.24] C.F. von Weizsäcker, *Zur Theorie der Kernmassen*, Z. Physik **96**, 431 (1935); siehe auch Parr & Yang (oben zitiert) auf Seite 127.
- [3.25] J.P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [3.26] A.D. Becke, *Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. **A 38**, 3098 (1988).