

Kapitel 11

Die Pseudopotential-Methode

J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

W. A. Harrison, Phys. Rev. **126**, 497 (1962).

W. A. Harrison, Phys. Rev. **129**, 2503, 2512 (1963); **131**, 2433 (1963); **136**, A1107; Physica **31** (1965); Phys. Rev. **139**, A179 (1965).

W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin Inc., Reading, 1966.

11.1 Pseudopotentiale auf OPW-Basis

Den Ausgangspunkt der Betrachtungen stellt die Entwicklung der Wellenfunktion nach orthogonalisierten ebenen Wellen entsprechend den Gleichungen (10.17) und (10.8) dar:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_t a_t(\mathbf{k}) \left\{ |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle - \sum_{j(Core)} \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} |\mathbf{k}, j\rangle \right\}, \quad (11.1)$$

wobei

$$|\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_t)\cdot\mathbf{r}}$$

und

$$|\mathbf{k}, j\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

sowie

$$\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_t,j} = \langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k} + \mathbf{K}_t \rangle$$

bedeuten. Erfahrungen mit OPW-Rechnungen haben gezeigt, daß in vielen Fällen *relativ wenige* OPW's ausreichen, um die Blochzustände $\psi_{\mathbf{k}}$ mitsamt ihren Energien $E_{\mathbf{k}}$ gut zu beschreiben. Es liegt also eine brauchbare Konvergenz der Koeffizienten $a_t(\mathbf{k})$ vor.

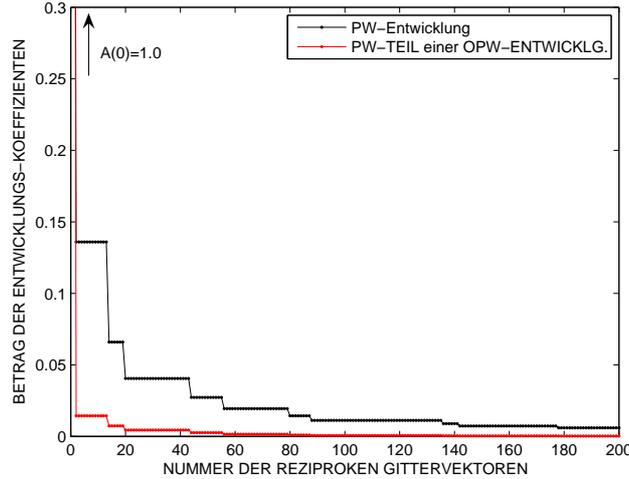


Abbildung 11.1: Vergleich der Konvergenz von PW-Entwicklungen des Li-2s-Zustandes im Zentrum der Brillouinzone (Γ – *Punkt*). Die PW-Entwicklung im Sinne von Kap. 11 konvergiert offenbar viel langsamer als der PW-Teil der OPW-Entwicklung [Glg. (11.2)].

Dementsprechend ist der erste Term von (11.1) eine *schnell konvergierende Entwicklung nach ebenen Wellen*. Man nennt diesen Term

$$|\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = \sum_t a_t(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle \quad (11.2)$$

die *Pseudo-Wellenfunktion* des Problems *auf OPW-Basis*. In der Abb. 11.1 ist graphisch dargestellt, um wieviel rascher ein solcher „ebene-Wellen-Anteil“ einer OPW-Entwicklung im Vergleich mit einer PW-Entwicklung konvergiert.

Der Zusammenhang zwischen dieser Pseudo-Wellenfunktion und der „echten“ Wellenfunktion ergibt sich aus (11.1) und (11.2):

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle - \sum_{j(\text{core})} |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| \sum_t a_t(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_t\rangle, \\ |\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= \left(1 - \sum_{j(\text{core})} |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| \right) |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Aus der letzten Gleichung erkennen Sie die Idee der Pseudo-Wellenfunktion: um die Wellenfunktion im Valenzbereich zu erhalten, werden aus der relativ glatten Pseudo-Wellenfunktion durch die Wirkung des Projektions-Operators $\{|\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j|\}$ alle Komponenten aus dem Unterraum der Corefunktionen „herausprojiziert“ (s. Abb. 11.2 und 11.3).

Die Wellenfunktion $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ ist eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators \hat{H} zum Eigenwert $E(\mathbf{k})$. Man kann nun die Frage stellen, welcher *Pseudo-*

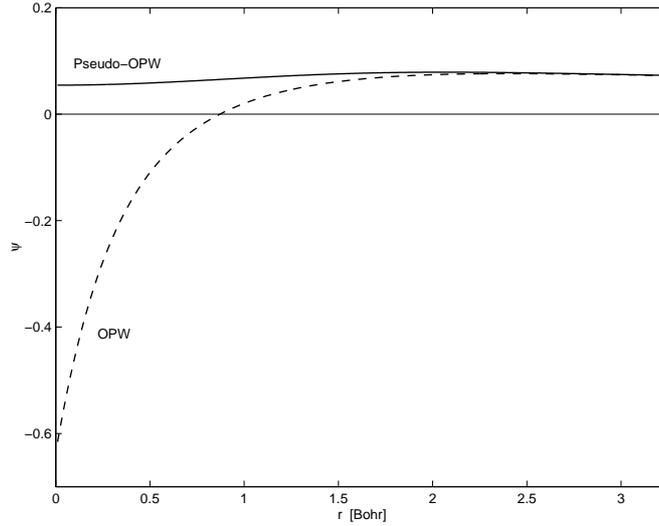


Abbildung 11.2: Vergleich einer OPW-2s-Wellenfunktion für Lithium mit der entsprechenden Pseudowellenfunktion. (87 OPWs)

Hamiltonoperator \hat{H}_P^{OPW} die Eigenfunktion $|\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle$ zum selben Eigenwert hat.

Beginnen wir mit der Schrödingergleichung

$$\left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = 0.$$

Unter Verwendung von (11.3) ergibt sich

$$\left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) \left(1 - \sum_{j(\text{core})} |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j|\right) |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = 0.$$

Dies ergibt weiter

$$\left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle - \sum_{j(\text{core})} \underbrace{\left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) |\mathbf{k}, j\rangle}_{=(E_j - E_{\mathbf{k}})|\mathbf{k}, j\rangle} \langle \mathbf{k}, j | \chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = 0$$

bzw.

$$\left\{ \hat{H} - \sum_{j(\text{core})} (E_j - E(\mathbf{k})) |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| \right\} |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = E(\mathbf{k}) |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle.$$

Daraus folgt für den *Pseudo-Hamilton-Operator in der OPW-Darstellung*

$$\hat{H}_P^{OPW} = \hat{T} + V(\mathbf{r}) - \sum_{j(\text{core})} (E_j - E(\mathbf{k})) |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| \quad (11.4)$$

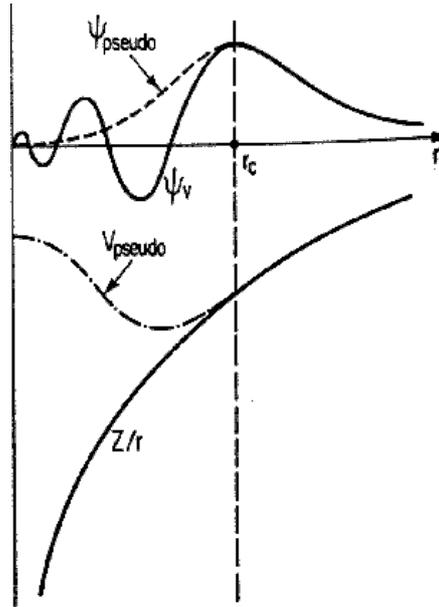


Abbildung 11.3: Schematischer Vergleich einer Wellenfunktion mit der entsprechenden Pseudowellenfunktion bzw. eines Potentials mit dem entsprechenden (lokalen) Pseudopotential. Zitat: R. M. Martin, *Pseudopotentials in Electronic Structure Theory* (2004).

und für das *OPW-Pseudopotential* (Phillips-Kleinman-Potential)¹

$$\hat{W}^{OPW} = V(\mathbf{r}) - \sum_{j(\text{core})} (E_j - E(\mathbf{k})) |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j|. \quad (11.5)$$

Das Pseudopotential hat eine Reihe von unangenehmen Eigenschaften:

- es ist ein Operator,
- es ist nicht-lokal,
- es enthält die zu berechnende Eigenenergie.
- In manchen, noch zu besprechenden Fällen ist der Pseudopotential-Operator nicht einmal hermitesch; hier, im Falle des Phillips-Kleinman-Pseudopotentials, ist die Selbstadjungiertheit jedoch gegeben:

$$\left(\hat{W}^{OPW}\right)^\dagger = \hat{W}^{OPW}.$$

Hier ist noch zu erwähnen, daß die Zuordnung der Pseudowellenfunktion zum Operator \hat{H}_P^{OPW} nicht eindeutig ist: wie im Anhang A zu diesem Kapitel gezeigt wird, gilt die folgende Aussage:

¹J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287, 880 (1959).

Wenn $|\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{H}_P^{OPW} zum Eigenwert $E(\mathbf{k})$ ist, sind auch die Zustände

$$|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle + \sum_j \alpha_j |\mathbf{k}, j\rangle \quad (11.6)$$

Eigenzustände von \hat{H}_P^{OPW} zu diesem Eigenwert.

11.2 Eine allgemeine Bedingung für Pseudopotentiale

Ausgangspunkt sind die beiden folgenden Gleichungen:

- die Schrödingergleichung für das *echte* Problem:

$$\hat{H} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{T} + V(\mathbf{r}) \quad (11.7)$$

- die Schrödingergleichung des *pseudo*-Problems:

$$\hat{H}_p \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_p = \hat{T} + \hat{W}. \quad (11.8)$$

Somit besteht zwischen dem Hamiltonoperator und dem Pseudo-Hamiltonoperator der folgende Zusammenhang:

$$\hat{H}_p = \hat{H} + [\hat{W} - V(\mathbf{r})]. \quad (11.9)$$

Daraus folgt weiters unter Ausnutzung der Hermitezität von \hat{H} :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{H}_p | \chi_{\mathbf{k}} \rangle &= E_{\mathbf{k}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{H}_p | \chi_{\mathbf{k}} \rangle &= \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{W} - V(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= E_{\mathbf{k}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{k}} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{W} - V(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned}$$

Setzt man die beiden obigen Beziehungen gleich, so erhält man als *allgemeine Bedingung*

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{W} - V(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}} \rangle = 0. \quad (11.10)$$

Durch Einsetzen von (11.5) kann man sofort zeigen, daß das Phillips-Kleinman-Potential die Bedingung (11.10) erfüllt:

$$- \sum_{j(\text{core})} (E_j - E(\mathbf{k})) \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}, j \rangle}_{=0} \langle \mathbf{k}, j | \chi_{\mathbf{k}} \rangle = 0.$$

11.3 Pseudopotentiale der OPW-Familie

Die enorme Bedeutung, welche die Pseudopotentialmethode bis heute für die theoretische Beschreibung insbesondere von Metallen und Halbleitern hat, ist jedoch nicht so sehr auf dem OPW-Pseudopotential (11.5) begründet, sondern auf der Möglichkeit, zahlreiche Versionen dieses Pseudopotentials zu entwickeln.

Man kann nämlich den Begriff „Pseudopotential“ viel allgemeiner formulieren als dies im vorigen Abschnitt geschah. In einer Formulierung von R. M. Martin² liest sich das so:

A pseudopotential is any potential which does not have bound core states but gives the same valence state energies than the „real“ potential.

D. h., man bleibt bei der OPW-Grundüberlegung

$$\text{Elektronen} = \underbrace{\text{Core - Elektronen}}_{|\mathbf{k}, j\rangle} + \underbrace{\text{Valenz - Elektronen}}_{|\psi_{\mathbf{k}}\rangle}$$

wobei die $|\mathbf{k}, j\rangle$ und die $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ zum selben Hamiltonoperator \hat{H} gehören, sodaß

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}, j \rangle = 0 \quad (11.11)$$

gilt. Für den nun folgenden allgemeineren Ansatz starten wir bei den bereits bekannten OPW-Ergebnissen (11.3) und (11.5), nämlich mit

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\chi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle - \sum_j |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j | \chi_{\mathbf{k}}^{OPW} \rangle$$

und

$$\hat{W}^{OPW} - V(\mathbf{r}) = \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| ,$$

und ersetzen die Corefunktionen $\langle \mathbf{k}, j|$ durch die allgemeine Funktion $\langle F_j|$:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_j |\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (11.12)$$

und

$$\hat{W} - V(\mathbf{r}) = \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j| . \quad (11.13)$$

Es sind nun die folgenden Fragen zu beantworten:

1. Erfüllen die Gleichungen (11.12) und (11.13) die allgemeine Bedingung (11.10)?

Offenbar ja, denn es gilt

$$\left\langle \psi_{\mathbf{k}} \left| \hat{W} - V \right| \chi_{\mathbf{k}} \right\rangle = \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}, j \rangle}_{=0 \text{ wegen (11.11)}} \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}} \rangle = 0 .$$

²Zitat: R. M. Martin, *Pseudopotentials in Electronic Structure Theory* (2004).

2. Ist die in (11.12) definierte Pseudo-Wellenfunktion $|\chi_{\mathbf{k}}\rangle$ eine Lösung der Schrödingergleichung mit dem Pseudopotential von (11.13)? Es gilt:

$$\left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = 0 \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{H}_p - \left[\hat{W} - V(\mathbf{r})\right] \quad \text{lt. (11.9).}$$

$$\begin{aligned} \left(\hat{H} - E_{\mathbf{k}}\right) \left\{ |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_j |\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}}\rangle \right\} &= 0 \\ \left[\hat{H}_p - (\hat{W} - V) - E_{\mathbf{k}}\right] |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_j \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}}\rangle (\hat{H} - E_{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}, j\rangle &= 0 \\ \left(\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}\right) |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - (\hat{W} - V) |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_j \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}}\rangle (E_j - E_{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}, j\rangle &= 0 \\ \left(\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}\right) |\chi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}}\rangle & \\ + \sum_j \langle F_j | \chi_{\mathbf{k}}\rangle (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle &= 0 \\ \longrightarrow \left(\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}\right) |\chi_{\mathbf{k}}\rangle = 0 & \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Man nennt die durch (11.13) definierten Potentiale die *Pseudopotentiale der OPW-Familie*.

Man sieht sofort, daß diese Pseudopotentiale i. a. wegen

$$|\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j| \neq |F_j\rangle \langle \mathbf{k}, j|$$

nicht selbstadjungiert sind, natürlich mit Ausnahme des Phillips-Kleinman-Potentials.

11.4 Allgemeine Pseudopotentiale

In der Praxis der Bandstrukturrechnungen hat es sich ergeben, daß Pseudopotentiale noch allgemeiner formuliert werden können als die Potentiale der OPW-Familie (11.13). Die kürzeste Definition stammt wohl von Phillips und Kleinman (aus ihrer bereits mehrfach zitierten Arbeit von 1959) und lautet lakonisch:

Empirical pseudopotentials: Define potentials which give the desired bands.

Es ist in diesem Skriptum nicht möglich und auch nicht sinnvoll, die Geschichte der Pseudopotential-Technik in allen Details zu rekapitulieren; es sollen im folgenden nur die wichtigsten Entwicklungen und Begriffe erwähnt werden.

Eine sehr allgemeine Formulierung für ein Pseudopotential ist z. B. das *Austin-Heine-Sham-Potential*³

$$\hat{W} - V(\mathbf{r}) = \sum_j |\mathbf{k}, j\rangle \langle f_{\mathbf{k},j}|. \quad (11.14)$$

Offenbar ist der Zusammenhang zwischen diesem Potential und einem Potential der OPW-Familie durch

$$\langle f_{\mathbf{k},j}| \equiv (E_{\mathbf{k}} - E_j) \langle F_j| \quad (11.15)$$

gegeben. Es liegt nun die Frage nahe, ob es ein *optimales* Pseudopotential in dem Sinne gibt, daß die entsprechende Pseudo-Wellenfunktion möglichst glatt und damit die Konvergenz der entsprechenden PW-Entwicklung möglichst gut ist.

In der Literatur⁴ ist nachzulesen, daß dies die Minimalisierung des Ausdrucks

$$\frac{\int |\nabla\chi|^2 d^3r}{\int |\chi|^2 d^3r}$$

erfordert. Dies führt auf das Pseudopotential von *Cohen und Heine*

$$\hat{W} - V(\mathbf{r}) = \sum_j |\mathbf{k}, j\rangle \langle \mathbf{k}, j| \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \langle \mathbf{k} | \hat{W} | \mathbf{k} \rangle - E_j \right\}. \quad (11.16)$$

Dieses Potential ist allerdings für die Praxis zu kompliziert. Sein Wert liegt darin, daß es Ausgangspunkt für zahlreiche Weiterentwicklungen und Approximationen ist, die sehr erfolgreiche Anwendungen der Pseudopotential-Methode ermöglicht haben.

Auch die sog. „Norm-erhaltenden Pseudopotentiale“ (*norm-conserving pseudopotentials*), die bis heute die Basis für die meisten *ab initio* Pseudopotentialrechnungen darstellen, sind eine recht alte Erfindung von Hamann, Schlüter und Chiang⁵ aus dem Jahr 1979 (unter den zahlreichen Zusammenfassungen s. z.B.: L. Paulatto, *Pseudopotential methods for DFT calculations*, 2008, p. 6).

Die Grundidee ist einfach und ist bereits in der Abb. 11.3 dargestellt: es wird ein sog. *cut-off radius* r_c definiert, wobei gilt, daß für $r > r_c$ die Pseudofunktion und die „echte“ Wellenfunktion sowie das Pseudopotential und das „echte“ Potential gleich sein sollen:

$$\chi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{für } r \geq r_c. \quad (11.17)$$

³B.J. Austin, V. Heine, and L.J. Sam, Phys. Rev. **127**,276 (1962).

⁴M.H. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. **122**, 1821 (1961).

⁵D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

Praktische und rechentechnische Aspekte im Zusammenhang mit *norm-conserving pseudopotentials* s. z. B. L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

Zusätzlich soll noch gelten, daß *innerhalb der Kugel mit dem Radius r_c die Pseudofunktion $\chi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und die „echte“ Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ dasselbe Normierungsintegral haben sollen*, d.h., daß gelten soll:

$$\int_{|\mathbf{r}| \leq r_c} d^3r |\chi(\mathbf{r})|^2 = \int_{|\mathbf{r}| \leq r_c} d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (11.18)$$

Die Vorteile eines solchen Potentials liegen auf der Hand: betrachten Sie dazu noch einmal die Abb. 11.2: die OPW-Wellenfunktion ist im Sinne der Quantenmechanik korrekt normiert, d.h. das Integral über ihr Absolutquadrat in bezug auf das Grundgebiet Ω (in der Festkörperphysik) oder auf den gesamten Ortsraum (in der Atomphysik) ist Eins. Dies ist natürlich bei der Pseudo-OPW nicht der Fall, d.h. diese Funktion ist (im Sinne der QuMe) gar keine „Wellenfunktion“. Wenn man nun die Pseudo-OPW auf Eins normiert (was an sich kein Problem ist), erhält man eine Funktion, die *in keinem einzigen Punkt mit der echten OPW-Wellenfunktion übereinstimmt*.

Ganz anders stellt sich die Situation in der Abb. 11.3 dar: hier ist die *norm-conserving pseudowavefunction* ab dem Radius $r > r_c$ mit der echten Wellenfunktion identisch; dies ist natürlich für $0 \leq r \leq r_c$ nicht der Fall, aber wegen der korrekten Normierung der Pseudofunktion kann diese auch in diesem Bereich als quantenmechanisch vollwertige Näherung der echten Wellenfunktion gelten.

Die Betonung des letzten Satzes liegt jedoch auf dem Wort *Näherung*. Wie Sie in der Abb. 11.4 sehen, sind natürlich die *echten* Wellenfunktionen für Elektronen in einem Silizium-Atom für $r < r_c$ deutlich verschieden von den entsprechenden *normconserving pseudowavefunctions*. Das muß sich immer dann negativ auswirken, wenn man diese Pseudo-Wellenfunktionen dazu verwendet, bestimmte experimentell verfügbare Daten theoretisch nachzurechnen.

Ein Beispiel dafür findet man in einer Arbeit von Delaney et al. aus 1998⁶. Es geht dort um die theoretische Berechnung von sog. *Compton-Profilen* in einem Silizium-Kristall, bei welcher die Bloch-Wellenfunktionen von Si benötigt werden. Nimmt man zu diesem Zweck Pseudo-Wellenfunktionen, so erhält man Compton-Profile, die am Profil-Maximum deutlich über den experimentellen Werten liegen (s. die strichlierten Kurven in der Abb. 11.5).

Nicht diese Differenzen zwischen Experiment und Theorie sind überraschend - man hätte sie vielleicht sogar größer erwartet: die Pseudo-Blochwellen sind eben deutlich von den echten Blochwellen verschieden. Es kommt aber noch besser: verschiedene Autoren⁷ haben mathematische Methoden entwickelt,

⁶P. Delaney, B. Kralik, and St. G. Louie, Compton profiles of Si: Pseudopotential calculation and reconstruction effects, Phys. Rev. B **58**, 4320 (1998).

⁷s. z.B. B. Meyer, K. Hummler, C. Elsässer, and M. Fähnle, Condens. Matter **7**, 9201 (1995).

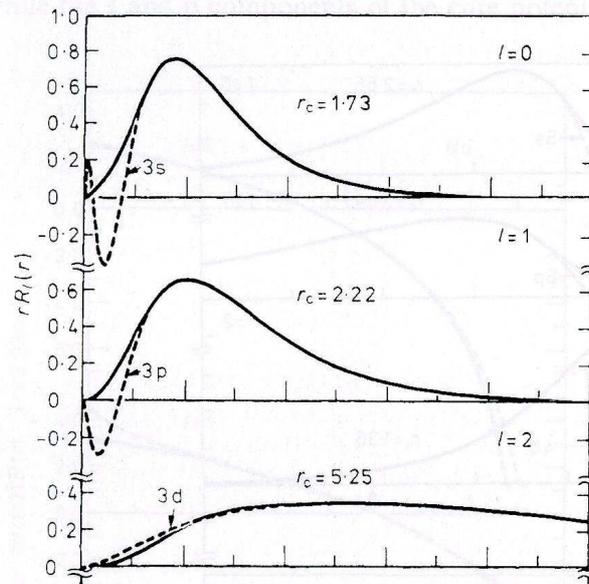


Abbildung 11.4: Vergleich von Pseudo-Wellenfunktionen (durchgehende Linien) und *ab initio* „echten“ *s*-, *p*- und *d*-Wellenfunktionen von Valenzelektronen im Silizium-Atom. Zitat aus: G. P. Kerker, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, L189 (1980).

die es ermöglichen, aus den Pseudo-Wellenfunktionen die echten Wellenfunktionen in sehr guter Näherung zu rekonstruieren. Wie man sieht, passen die Compton-Profile, die mit diesen rekonstruierten Wellenfunktionen berechnet wurden, sehr gut mit den gemessenen Werten überein (s. die durchgezogenen Kurven in Abb. 11.5).

Als einer der neueren wichtigen Fortschritte auf dem Gebiet der Pseudopotentiale wird von der Literatur die Theorie der „ultraglatten“ (*ultrasoft*) Pseudopotentiale angesehen, die auf D. Vanderbilt (1990)⁸ zurückgeht (s. z.B. Paulatto (2008), p. 10).

⁸D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

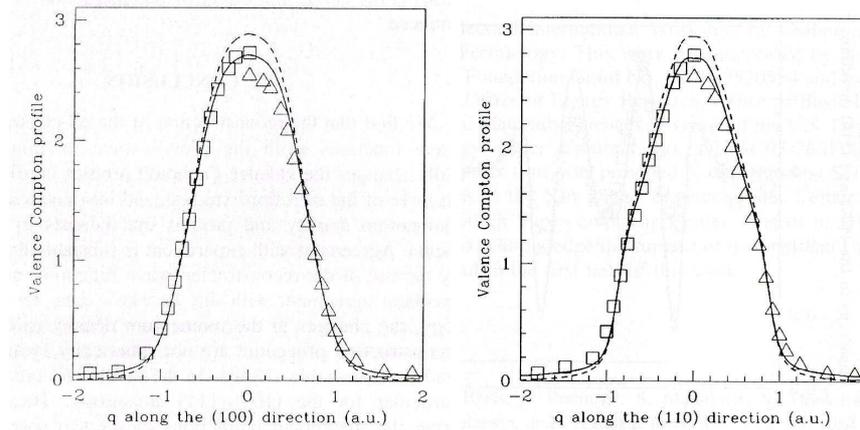


Abbildung 11.5: Vergleich von Compton-Profilen in Silizium entlang der (links) [100] bzw. der (rechts) [110]-Richtung. Die strichlierten Kurven wurden mittels Pseudo-Wellenfunktionen erhalten, die durchgezogenen Linien mittels *rekonstruierter* Wellenfunktionen.

Zitat aus: P. Delaney et al. (1998); die experimentellen Werte stammen aus N. Sakai et al., J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3270 (1989) sowie aus G. Gilat and N.R. Bharatiya, Phys. Rev. B **12**, 3479 (1975).

Achtung: Ein schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit von *norm-conserving pseudopotentials* finden Sie in den Abb. 1 und 2 in P. Monachesi et al., *All-Electron versus Pseudopotential Calculation of Optical Properties: The Case of GaAs*, phys. stat. sol. (a) **184**,101 (2001).

Sehr nützliche Informationen

finden Sie im Internet auf der Website meiner LV unter dem Link „Literatur“.

Es handelt sich dabei um einige sehr brauchbare Zusammenfassungen zum Thema Pseudopotentiale, meist basierend auf Vorträgen von ausgewiesenen Experten auf diesem Gebiet. Diese Texte sind für jeden, der tiefer in das Gebiet der *Art of Pseudopotentials* einsteigen möchte, außerordentlich nützlich, trotz der Tatsache, daß sich einige von ihnen hauptsächlich auf die Anwendung der PP-Methode in der Atomphysik und weniger in der Festkörperphysik beziehen:

- Vanderbilt_06.pdf
Eine sehr informative Zusammenfassung zum Thema von D. Vanderbilt von der Rutgers University (USA), entstanden für ein Meeting in Bangalore, Indien im Sommer 2006.
- www.mcc.uiuc.edu/summerschool/2001/Richard%20Martin/martin.htm
Diese hervorragende Lecture über *Density Functional Theory* von Prof. Richard Martin von der Universität von Illinois (USA) umfaßt eine ganze Reihe von interessanten Themen, die in Form von PDF-Files vorliegen (*Density Functional Theory for Electrons in Materials, Electronic Bands in Crystals* usw.).
Ich biete Ihnen auf der Website meiner LV den File Martin_04.pdf *Pseudopotentials in Electronic Structure Theory*.
- Fuchs_03.pdf
Pseudopotentials for ab initio electronic structure calculations.
Dieser sehr detaillierte Vortrag von M. Fuchs (Fritz-Haber-Institut MPG Berlin) aus dem Jahr 2003 ist ebenfalls eine interessante Lektüre für alle, die „mehr“ über Pseudopotentiale wissen wollen.
- Meyer_xx.pdf
Ein paper von B. Meyer von der Universität Bochum mit dem Titel *The Pseudopotential Plane Wave Approach*.
- Paulatto_08_PP_summ.pdf
Bilder zu einer Lecture des Autors zum Thema *Pseudopotential methods for DFT calculations*. Eine knappe Zusammenfassung wichtiger Stichworte zum Thema *Pseudopotentiale*, sehr informative Bilder (allerdings, wie oft bei Vortragsunterlagen, ohne Kommentar).

11.5 Anhang: Eindeutigkeitsfragen

In diesem Abschnitt soll die Frage beantwortet werden, inwieweit die Lösungen der Pseudo – Schrödingergleichung mit Potentialen vom Typ (11.13) eindeutig sind. Wir führen hierzu die Funktion

$$\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_l \beta_l |\mathbf{k}, l\rangle$$

ein und untersuchen, ob für *beliebige* β_l

$$\hat{H}_p |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle$$

gilt:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}) \left(|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_l \beta_l |\mathbf{k}, l\rangle \right) &= 0 \\ (\hat{H} + [\hat{W} - V] - E_{\mathbf{k}}) \left(|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_l \beta_l |\mathbf{k}, l\rangle \right) &= 0 \\ (\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}) |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_l \beta_l (\hat{H} + [\hat{W} - V] - E_{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}, l\rangle &= 0 \\ (\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}) |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_l \beta_l (E_l - E_{\mathbf{k}} + [\hat{W} - V]) |\mathbf{k}, l\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Nun setzt man für $\hat{W} - V$ die Glg. (11.13) ein und erhält

$$(\hat{H}_p - E_{\mathbf{k}}) |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle - \underbrace{\sum_l \beta_l \left\{ E_l - E_{\mathbf{k}} + \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle \langle F_j| \right\}}_X |\mathbf{k}, l\rangle = 0.$$

Der Ausdruck X ist für *beliebige* $|F_j\rangle$ von Null verschieden, woraus folgt, daß $|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}\rangle$ eine *eindeutige* Lösung der entsprechenden Pseudo-Schrödingergleichung ist.

Nur für die *spezielle* Wahl

$$|F_j\rangle = |\mathbf{k}, j\rangle \quad (11.19)$$

des Phillips-Kleinman-Potentials ergibt sich

$$\begin{aligned} X &= \sum_l \beta_l \left\{ (E_l - E_{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}, l\rangle + \sum_j (E_{\mathbf{k}} - E_j) |\mathbf{k}, j\rangle \underbrace{\langle \mathbf{k}, j | \mathbf{k}, l \rangle}_{\delta_{j,l}} \right\} \\ &= \sum_l \beta_l \{ E_l - E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} - E_l \} |\mathbf{k}, l\rangle = 0, \end{aligned}$$

und *jede* Funktion $|\tilde{\chi}\rangle$ ist Lösung der Pseudo-Schrödingergleichung.