

2.7 Die GW-Näherung

Die wichtige Gleichung (2.17) gibt eine Beziehung zwischen der dielektrischen Funktion eines homogenen Elektronengases und der Grundzustandsenergie.

Dies ist aber nur eine Möglichkeit, die Energie E_0 zu bestimmen; eine andere benützt die Greenfunktion selbst.

Am Beginn der folgenden Ausführungen stehen wichtige Beziehungen zwischen der Einteilchen-Greenfunktion und Erwartungswerten von Operatoren in bezug auf den voll-wechselwirkenden Grundzustand des Elektronengases.

Beginnen wir mit dem Einteilchen-Operator der *kinetischen Energie*. Wie in TF, Kap. 8, dargestellt wurde, läßt sich dieser Operator \hat{T} in der zweiten Quantisierung in der Form

$$\hat{T} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

darstellen, wobei $T(\mathbf{r})$ die Operatordichte

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}}$$

und $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ der (elektronische) Feldoperator sind. Der entsprechende Erwartungswert bzgl. der Vielteilchen-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ lautet

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle = \int d^3r \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle .$$

Wie man sieht, hat dieses Matrixelement Ähnlichkeit mit der Einteilchen-Greenfunktion [vgl. (1.1)], welche für $t' > t$ die Form

$$iG(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = - \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}'t') \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle$$

hat. Bildet man die Grenzwerte $t' \rightarrow t^+$ sowie $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$, so erhält man weiters

$$\begin{aligned} \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} iT(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') &= - \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}t^+) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle \\ &= - \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle . \end{aligned}$$

Ein Vergleich der obigen Gleichungen ergibt

$$\langle \hat{T} \rangle = -i \int d^3r \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} T(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') . \quad (2.51)$$

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend: die Einteilchen-Greenfunktion ermöglicht die Berechnung des Erwartungswertes eines Einteilchen-Operators.

Wie sieht die Situation im Falle eines Zweiteilchen-Operators aus? Man würde wohl annehmen, daß zur Beschreibung seines Erwartungswertes eine Zweiteilchen-Greenfunktion erforderlich ist. Galitskii und Migdal²⁷ haben bereits 1958 gezeigt, daß dem nicht so ist!

²⁷V. M. Galitskii and A. B. Migdal, Sov. Phys.-JETP, **7:96** (1958).

Beginnen wir mit der Darstellung des Hamilton-Operators eines Vielelektronen-Systems in der 2. Quantisierung (s. TF, Kap. 8):

$$\hat{H} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Der zweite Term rechts im obigen Ausdruck stellt den Zweiteilchen-Operator der potentiellen (Coulomb-)Energie dar; der entsprechende Erwartungswert lautet

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.53)$$

Eine weitere Gleichung spielt im folgenden eine wichtige Rolle, nämlich die *Heisenberg'sche Bewegungsgleichung* [s. z.B. [5], S. 59], im konkreten Fall für einen Feldoperator $\hat{\psi}_H(\mathbf{r}t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{H}] e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (2.54)$$

Der in (2.54) vorkommende Kommutator läßt sich mittels (2.52) in der Form

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{H}] &= \int d^3z [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}) T(\mathbf{z}) \hat{\psi}(\mathbf{z})] + \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3z d^3z' [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}') V(\mathbf{z}, \mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{z})] \end{aligned}$$

schreiben. Die weitere Rechnung benutzt die wichtige Operator-Identität

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \{\hat{A}, \hat{B}\} - \hat{B} \{\hat{C}, \hat{A}\}, \quad (2.55)$$

wobei [...] "normale" Kommutatoren und { ... } "Anti-Kommutatoren" sind. Eine Anwendung von (2.55) auf den Kommutator $[\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{H}]$ führt nach einiger Rechenarbeit zum Ausdruck

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{H}] &= T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d^3z \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}) V(\mathbf{z}, \mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{z}) + \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3z' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}') V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Setzt man im ersten Potentialterm $\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}'$, und verwendet man die Potentialeigenschaft $V(\mathbf{z}', \mathbf{r}) = V(\mathbf{r}, \mathbf{z}')^{28}$ sowie die Vertauschungsregel für Fermionen-Feldoperatoren

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{z}') = -\hat{\psi}(\mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{r}),$$

so ergibt sich:

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{H}] = T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \int d^3z' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}') V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{r}).$$

Somit lautet die Bewegungsgleichung (2.54)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \left(T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \int d^3z' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{z}') V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{z}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \right) e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

²⁸Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen!

bzw.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) = T(\mathbf{r})\hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) + \int d^3z' \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{z}'t) V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}_H(\mathbf{z}'t) \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t). \quad (2.56)$$

Diese Gleichung multipliziert man nun von links mit $\hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}'t')$ und bildet danach den Erwartungswert bzgl. $|\Psi_0\rangle$:

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T(\mathbf{r}) \right) \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}'t') \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle = \\ & \int d^3z' \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}'t') \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{z}'t) V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}_H(\mathbf{z}'t) \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Abschließend bildet man wieder die Grenzwerte $t' \rightarrow t^+$ und $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ und integriert danach über \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} & \int d^3r \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T(\mathbf{r}) \right) \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}'t') \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle}_{-iG(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t')} \\ & = \underbrace{\int d^3r d^3z' \langle \Psi_0 | \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}t) \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{z}'t) V(\mathbf{r}, \mathbf{z}') \hat{\psi}_H(\mathbf{z}'t) \hat{\psi}_H(\mathbf{r}t) | \Psi_0 \rangle}_{\text{Vergleich mit (2.53) gibt: } = 2\langle \hat{V} \rangle}. \end{aligned}$$

Man erhält demnach den Ausdruck

$$\langle \hat{V} \rangle = -\frac{i}{2} \int d^3r \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t'). \quad (2.57)$$

D. h.: *auch die potentielle Energie des Elektronengases kann mittels der Einteilchen-Greenfunktion berechnet werden; die gesamte Grundzustandsenergie lautet:*

$$E_0 = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle = -\frac{i}{2} \int d^3r \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + T(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t'). \quad (2.58)$$

Abschließend soll diese Gleichung für das *homogene* Elektronengas dargestellt werden. Im Fall des *jellium* kann die Greenfunktion bekanntlich als

$$G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = \frac{1}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{-i\omega(t-t')} G(\mathbf{k}, \omega)$$

dargestellt werden. Durch Einsetzen dieser Fourier-Entwicklung in die Glg. (2.58) ergibt sich nach kurzer Rechnung

$$E_0 = -\frac{i}{2} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega\eta} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega \right) G(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.59)$$

Es gilt in bezug auf die Glg. (2.59) natürlich dasselbe, was bereits über die Glg (2.17) gesagt wurde:

Je besser die Qualität der Integrandenfunktion (im konkreten Fall der Greenfunktion) ist, desto besser ist die erhaltene Energie.

Wie im Kapitel 1 dargestellt wurde, hängt die Beschreibung von G eng mit der Selbstenergie und der Polarisation des Elektronengases zusammen.

Bereits im Jahre 1965 hat L. Hedin in einer berühmten Arbeit (Phys. Rev. **139**, A796 (1965)) die Grundlagen für viele heute top-aktuelle Berechnungen gelegt. Er hat die exakte Berechnung der Einteilchen-Greenfunktion für Elektronen auf ein System von selbst-konsistent zu lösenden Gleichungen zurückgeführt. In Form von Feynman-Diagrammen dargestellt, sieht dieses Gleichungssystem wie folgt aus:

The diagram shows a vertical arrow pointing upwards, followed by an equals sign, another vertical arrow pointing upwards, followed by a plus sign, and then a circle containing the symbol Σ^* . An arrow points upwards from the bottom of the circle, and another arrow points upwards from the top of the circle.

(2.60)

The diagram shows a circle containing the symbol Σ^* on the left, followed by an equals sign. To the right of the equals sign is a series of diagrams separated by plus signs. The first diagram is a vertical arrow pointing upwards. The second diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line (representing a phonon) attached to its side. The third diagram is a vertical arrow pointing upwards with two wavy lines attached to its side. The fourth diagram is a vertical arrow pointing upwards with three wavy lines attached to its side. The fifth diagram is a vertical arrow pointing upwards with four wavy lines attached to its side. The sixth diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line attached to its side and a loop (representing an electron self-energy) attached to the wavy line. The seventh diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line attached to its side and a loop attached to the wavy line. The eighth diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line attached to its side and a loop attached to the wavy line. The ninth diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line attached to its side and a loop attached to the wavy line. The tenth diagram is a vertical arrow pointing upwards with a wavy line attached to its side and a loop attached to the wavy line. The series ends with an ellipsis.

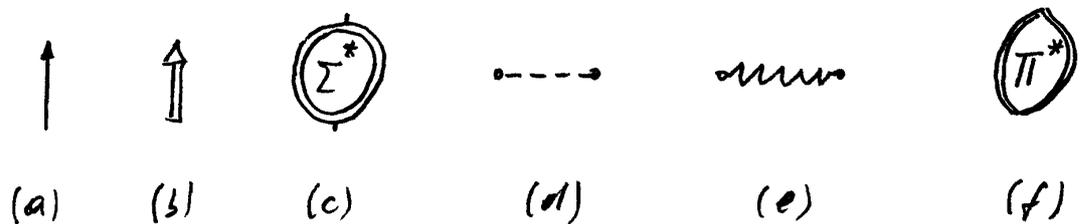
(2.61)

The diagram shows a wavy line on the left, followed by an equals sign, a dashed line on the left and a dashed line on the right, followed by a plus sign, and then a circle containing the symbol Π^* . A wavy line points upwards from the top of the circle, and a dashed line points downwards from the bottom of the circle.

(2.62)

(2.63)

Die Elemente dieser Grafiken sind Ihnen bereits bekannt:



- (a) nicht-wechselwirkende Greenfunktion
- (b) wechselwirkende Greenfunktion
- (c) (proper) Selbstenergie-Einschub,
basierend auf wechselwirkenden Greenfunktionen
- (d) Coulombpotential
- (e) effektives (dynamisches) Wechselwirkungspotential
- (f) (proper) Polarisations-Einschub,
basierend auf wechselwirkenden Greenfunktionen

Wie Sie sehen, handelt es sich um einen mehrstufigen iterativen Prozess, dessen numerische Auswertung bereits im Falle des *jellium*, besonders aber für das inhomogene Elektronengas sehr aufwändig ist.

Eine wesentliche Vereinfachung des Systems kann natürlich dadurch erreicht werden, daß man sich bei der Entwicklung der (proper) Selbstenergie- und Polarisations-Einschübe (2.61) und (2.63) mit dem jeweils ersten und einfachsten Term begnügt. Für die Polarisation bedeutet das "eine Art random-phase Approximation": die Bezeichnung "eine Art" soll dabei ausdrücken, daß die im Polarisations-term auftretenden Greenfunktionen vollwechselwirkende Elektronen beschreiben und nicht bloß freie Elektronen wie im Kap. 1 dieses Skriptums! Unter Beachtung dieses (wichtigen) Unterschieds will ich dennoch die Näherung



im folgenden als RPA bezeichnen. Dieselbe Vereinfachung für die Entwicklung der (proper) Selbstenergie, nämlich



hat bereits Hedin in seiner Arbeit vorgeschlagen. Diese Näherung besteht (graphisch) aus einer Kombination einer voll-wechselwirkenden Greenfunktion (G) und eines auf voll-wechselwirkenden Greenfunktionen basierenden effektiven Wechselwirkungspotentials (W); sie wird deshalb als

GW-Approximation (GWA)

bezeichnet. Die GWA hat seit etwa 1990 so viele Anwendungen sowohl für homogene als auch für inhomogene Elektronengase erfahren, daß man sie in vielen Bereichen der modernen theoretischen Festkörperphysik als *state-of-the-art*-Methode bezeichnen kann!

Die mathematische Darstellung der GW-RPA für *jellium* lautet gemäß den Diagrammen (2.60–2.63) und unter Berücksichtigung der im Kapitel 1 zusammengefaßten Regeln wie folgt:

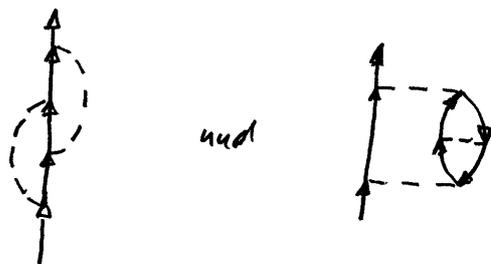
$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{k}, \omega) &= G^0(\mathbf{k}, \omega) + G(\mathbf{k}, \omega) \Sigma^{pr}(\mathbf{k}, \omega) G^0(\mathbf{k}, \omega) \\
 \Sigma^{pr}(\mathbf{k}, \omega) &\approx \frac{i}{\hbar(2\pi)^4} \int d^3q d\sigma G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \sigma) W(\mathbf{q}, \sigma) \\
 W(\mathbf{q}, \omega) &= V(\mathbf{q}) + W(\mathbf{q}, \omega) \Pi^{pr}(\mathbf{q}, \omega) V(\mathbf{q}) \\
 \Pi^{pr}(\mathbf{q}, \omega) &\approx -\frac{2i}{\hbar(2\pi)^4} \int d^3q_1 d\sigma G(\mathbf{q}_1, \sigma) G(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}, \sigma - \omega)
 \end{aligned}
 \tag{2.64}$$

Die diagrammatische Darstellung von GW-RPA lautet also

$$\begin{aligned}
 \uparrow &= \uparrow + \textcircled{\Sigma^*} \\
 \textcircled{\Sigma^*} &= \uparrow \text{ mit } \text{---} = \text{---} + \text{---}
 \end{aligned}
 \tag{2.65}$$

Wenn Sie dieses System (graphisch) auswerten und alle erhaltenen Graphen bis einschließlich dritter Ordnung in bezug auf die Coulomb-Wechselwirkung anschreiben, ergibt sich die in Abb. 2.15 dargestellte Graphen-Summe.

Vergleichen Sie diese Entwicklung mit der Abb. 1.1 (unter Berücksichtigung, daß im Falle des *jellium* die *tadpole terms* wegfallen), dann sehen Sie, daß die GW-RPA die meisten der in Abb. 1.1 enthaltenen Terme enthält, mit Ausnahme von Termen wie



Trotz der Beschränkung von Selbstenergie und Polarisation auf die jeweils ersten Terme der Entwicklungen (2.61) und (2.63) [d.h. trotz der Vernachlässigung jener Terme, die in der Literatur gewöhnlich als *Vertex-Korrekturen* (*vertex corrections*) bezeichnet werden] ist die Auswertung von (2.65) immer noch sehr aufwändig. Aus diesem Grund wurden und werden in der Literatur noch weitere Einschränkungen der GWA diskutiert, vor allem die Näherungen GW_0 sowie G_0W_0 . Die Bedeutung dieser Kürzel läßt sich wieder am einfachsten an Hand graphischer Darstellungen erklären:

$$\uparrow = \uparrow + \uparrow + \uparrow + \uparrow + \uparrow +$$

$$+ \uparrow + \uparrow + \uparrow + \uparrow +$$

$$+ \uparrow + \uparrow + \uparrow +$$

$$+ \uparrow + \uparrow + \uparrow + \uparrow +$$

$$+ \uparrow + \uparrow + \dots$$

Figure 2.15: Entwicklung des voll-wechselwirkenden Elektronenpropagators nach der GW-Theorie bis einschließlich dritter Ordnung bzgl. der nackten Coulomb-Wechselwirkung.

(2.66)

Eine genaue Analyse dieser eingeschränkten GW-Entwicklungen ergibt, daß G_0W_0 die ersten 8 Terme der Entwicklung in Abb. 2.15 enthält, GW_0 die ersten 15 Terme.

Im folgenden sollen nun einige aktuelle Ergebnisse von GW, GW_0 und G_0W_0 für das homogene Elektronengas diskutiert werden, speziell in Hinblick auf die dabei erhaltenen Greenfunktionen und die entsprechenden Grundzustandsenergien gemäß Glg. (2.57).

Wichtige und umfassende Studien zu diesem Thema stammen von Garcia-Gonzalez und Godby²⁹ sowie von von Barth und Holm³⁰.

In der Arbeit von Garcia-Gonzalez und Godby berechnen die Autoren die Austausch-Korrelations-Energien homogener Elektronengase verschiedener Dichten pro Teilchen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2.16 zusammengefaßt. Wieder werden die Werte für die Korrelationsenergie pro Elektron mit dem Standard der Ceperley'schen QMC-Resultate verglichen. Die als RPA bezeichneten Punkte ergeben sich, wenn man die RPA der dielektrischen Funktion in die Energieformel (2.17) einsetzt. Wie bereits diskutiert, liegen diese RPA-Werte signifikant unter den QMC-Punkten.

Beachten Sie nun in Abb. 2.16 die mit + markierten Punkte. Es handelt sich um jene Energiewerte, die sich mittels der G_0W_0 -Näherung ergeben. Es ist interessant, daß diese Werte *viel näher bei den QMC-Ergebnissen liegen, obwohl genau dasselbe effektive Potential verwendet wird als für das RPA-Ergebnis!* Daraus kann man schließen, daß die Energieformel (2.17) (zumindest in diesem Fall) weniger leistungsfähig ist als die Energieformel (2.57).

²⁹P. Garcia-Gonzalez and R. W. Godby, *Self-consistent calculation of total energies of the electron gas using many-body perturbation theory*, Phys. Rev. B **63**, 075112 (2001).

³⁰U. von Barth and B. Holm, *Self-consistent GW_0 results for the electron gas: Fixed screened potential W_0 within the random-phase approximation*, Phys. Rev. **54**, 8411 (1996); B. Holm and U. von Barth, *Fully self-consistent GW self-energy of the electron gas*, Phys. Rev. **57**, 2108 (1998).

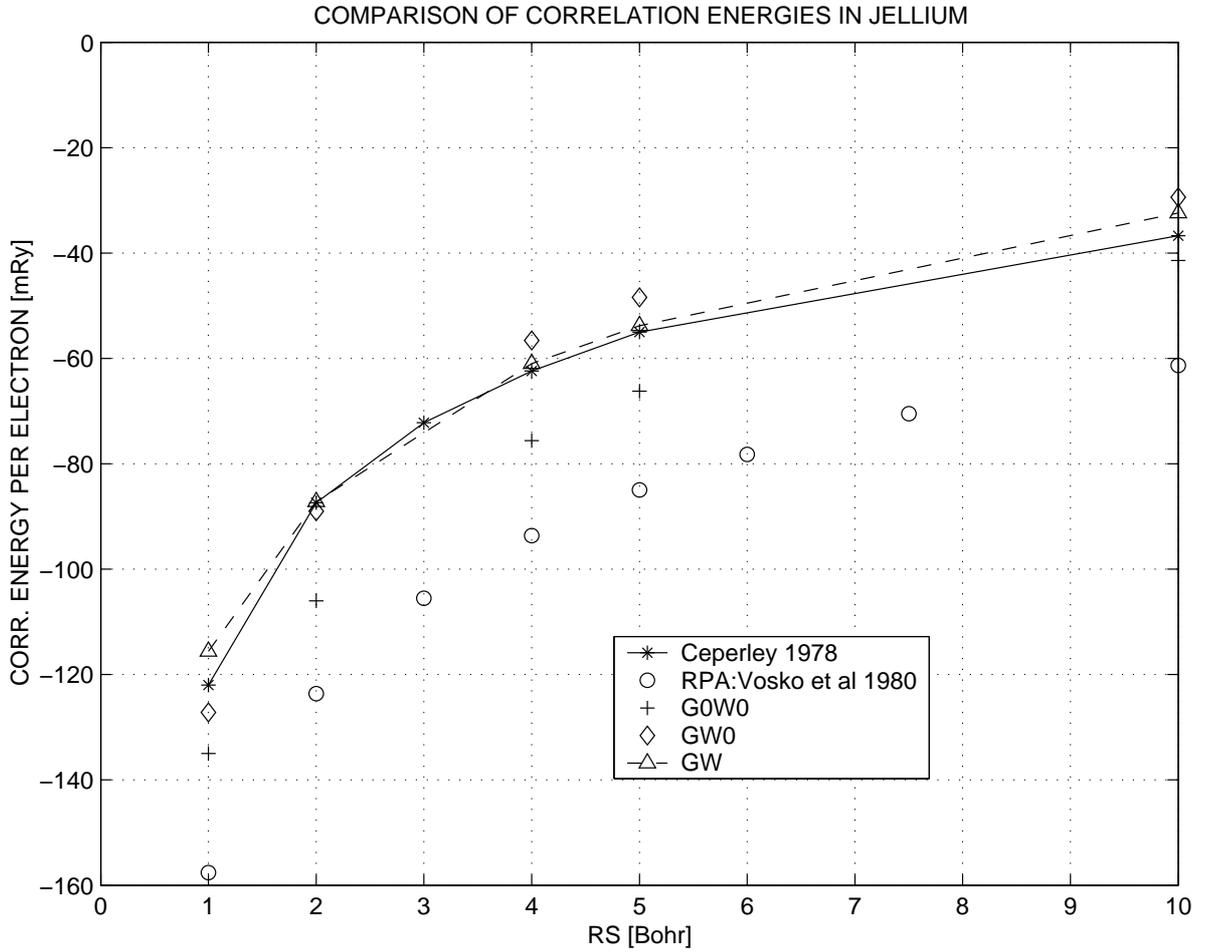


Figure 2.16: Theoretische Korrelationsenergien in *jellium*: verglichen werden die QMC-Ergebnisse von Ceperley (1978), die RPA-Ergebnisse von Vosko et al (1980) sowie selbst-konsistente Resultate von G_0W_0 , GW_0 und GW (Garcia-Gonzalez und Godby, 2001).

Von einer noch besseren Übereinstimmung zwischen der GW-Näherung und den QMC-Resultaten von Ceperley und Alder berichtet B. Holm:³¹

TABLE: The correlation energy per electron, ec , for the different GW schemes, compared to quantum Monte Carlo data.

rs	QMC	GW	GW0	G0W0
2.0	-0.0897	-0.0901	-0.0825	-0.101
4.0	-0.0638	-0.0640	-0.0578	-0.0718
		(0.3 %	9 %	13 %)

³¹B. Holm, *Total energies from GW calculations*, Phys. Rev. Lett. **83**, 788 (1999).

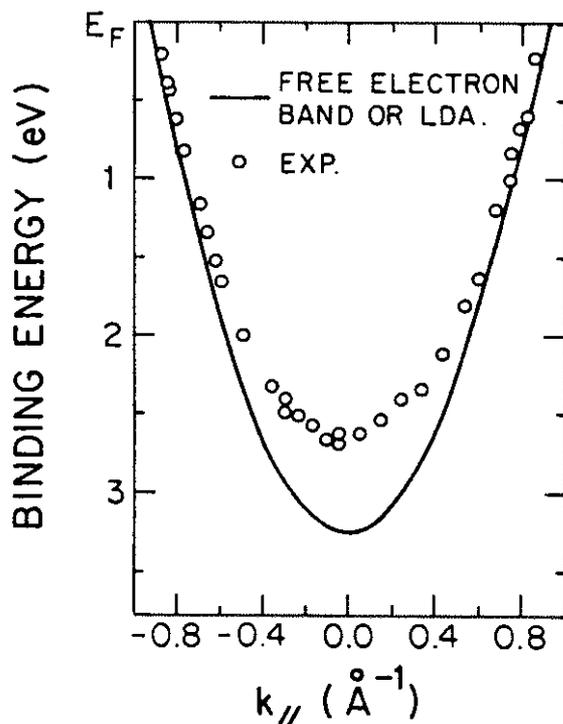


Figure 2.17: Measured quasiparticle dispersion compared to calculated Na band structure. Theory: W.Y. Ching and J. Callaway, Phys. Rev. B **11**, 1324 (1975); Experiment: I. Lyo and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **60**, 1558 (1988).

Beeindruckend ist die gute Übereinstimmung zwischen QMC und den Ergebnissen der "teilweise selbstkonsistenten" (GW_0) bzw. der "voll selbstkonsistenten" (GW) Theorie. Insbesondere letztere ergibt im für reale Metalle interessanten r_s -Bereich von 2 bis 6 fast dieselben Werte wie die Monte-Carlo-Rechnung. Dieses Verhalten der drei Varianten von GW scheint durchaus plausibel: "Je mehr Terme in der Graphen-Entwicklung, desto besser die Ergebnisse".

Daß man mit so apodiktischen Behauptungen vorsichtig sein muß, zeigen Ergebnisse der Arbeit von Holm und von Barth (1998). In diesem *paper* diskutieren die Autoren den Einfluß der Selbstenergie auf die Quasipartikel-Dispersion der Elektronen für $r_s=4$, also einer Elektronendichte, die etwa der Valenzelektronendichte im Natriummetall entspricht. Nun weiß man schon seit einiger Zeit (aus winkelaufgelösten Photoemissionsdaten), daß die "wahre" Breite des 3s-Valenzbandes von Na deutlich kleiner ist als die Bandbreite des entsprechenden freien Elektronengases (s. Abb. 2.17). Wenn man die Hypothese akzeptiert, daß diese Bandbreiten-Reduktion um ca. 18 % hauptsächlich durch Vielteilcheneffekte verursacht wird, müßten immer bessere theoretische Beschreibungen dieser Effekte zu einer immer deutlicheren Reduktion der Bandbreite im Vergleich zur *free-electron parabola* führen.

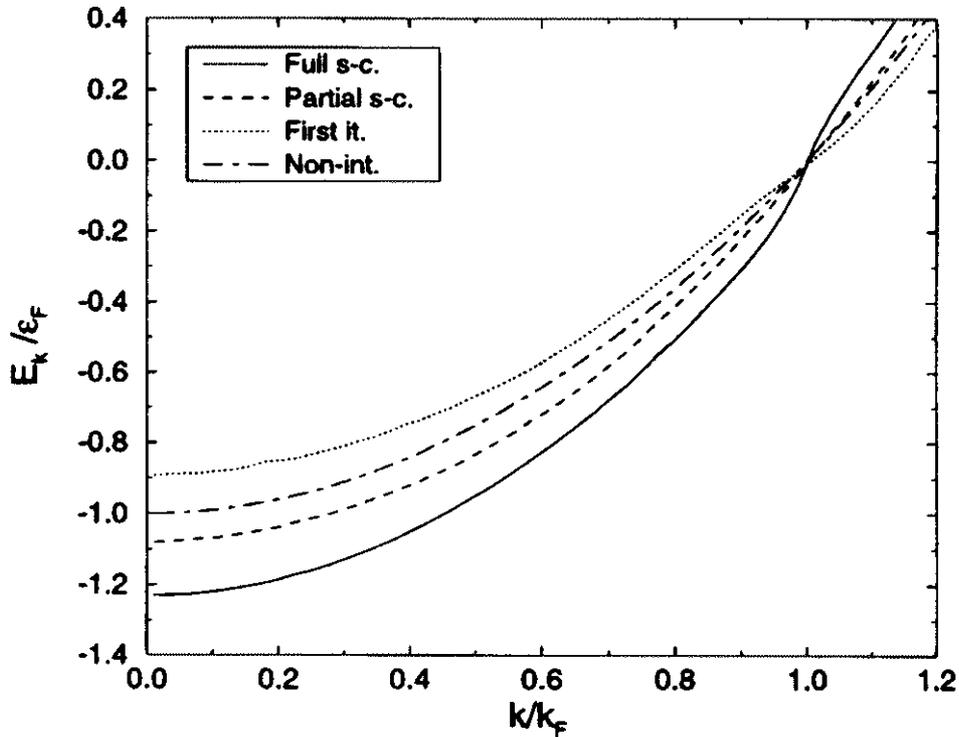


Figure 2.18: The dispersion E_k of the quasiparticles is compared to a free-electron parabola (dash-dotted) for the cases G_0W_0 (small dots), GW_0 (dotted), and GW (solid). Only the simplest G_0W_0 shows the desired band narrowing and the GW result is the worst. Here, $r_s=4$.

Anmerkung: In diesem Diagramm werden die folgenden Bezeichnungen verwendet: *Non-int.* = free electron, *First it.* = G_0W_0 , *Partial s-c.* = GW_0 , *Full s-c.* = GW .

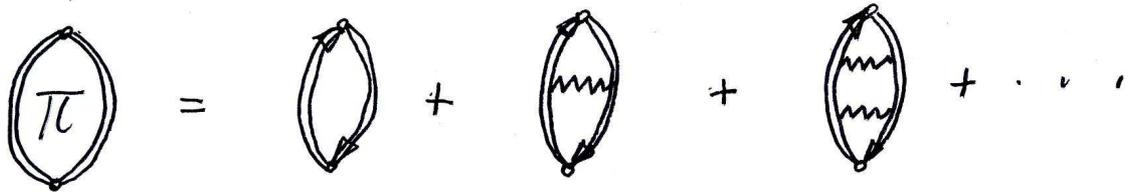
Betrachten Sie nun die Abb. 2.18, die der Arbeit von Holm und von Barth (1998) entnommen ist. Dazu einige Originalzitate aus dem Text: *Experiments show that the bandwidths of simple metals are of the order of 10% more narrow as compared to the results of band-structure calculations employing a local and energy-independent potential, i.e., like that of the LDA. Thus, there was originally some hope that a GW calculation would cure this problem – and a non-self-consistent G_0W_0 calculation for the electron gas does indeed produce a more narrow bandwidth although not narrow enough.... Therefore, it was disappointing to find that a partially self-consistent GW_0 calculation gives a bandwidth larger than of noninteracting electrons. It is ... even more disappointing to see that the fully self-consistent procedure actually makes the problem even worse.*

Die Konsequenz dieses Befundes: um brauchbare Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Bandbreiten zu erhalten, wird es nötig sein, über die GWA hinauszugehen, indem man zumindest die einfachsten *vertex corrections*, d.h. die zweiten Entwicklungsterme in (2.61) und (2.63), in die Rechnungen miteinbezieht.

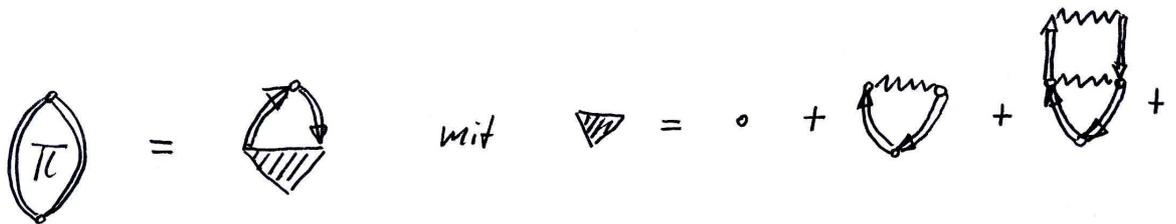
2.7.1 Anmerkungen zum Thema: Vertex-Korrekturen

Dieser wichtige Begriff wurde in diesem Skriptum zum ersten Mal auf der Seite 101 verwendet. Er umfaßt alle Graphen, die hinter den einfachsten (ersten) Termen in den Entwicklungen (2.61) für die Selbstenergie und (2.63) für die Polarisation stehen. Im Folgenden soll nun von den Vertex-Korrekturen der Polarisation die Rede sein, und insbesondere der Zusammenhang zwischen diesen Korrekturen und den im Abschnitt 2.6 erläuterten *Lokalfeld-Faktoren* zur RPA-Polarisation herausgearbeitet werden.

Beginnen wir wieder "grafisch": in den ersten Termen der Entwicklung (2.63) erkennen Sie unschwer den Beginn der *Hubbard-Entwicklung* (s. S. 88)



Diese Entwicklung wird häufig in der Form



dargestellt, wobei das "Dreiecks-Symbol" die *Hubbard'sche Vertex-Korrektur* symbolisiert³², die wieder - wie häufig in der Theoretischen Festkörperphysik - eine unendliche Partialsumme von Feynman-Diagrammen repräsentiert.

Man kann nun ohne große Probleme zeigen, daß die Hubbard-Summe für die irreduzible Polarisation im homogenen Elektronengas in der Form

$$\Pi^H(q) = -\frac{2i}{(2\pi)^4\hbar} \int d^4k G(k) G(k+q) \Gamma(k, k+q) \quad (2.67)$$

dargestellt werden kann, wobei die Größen k, q usw. Vierervektoren darstellen: $k \equiv \mathbf{k}; \omega, q \equiv \mathbf{q}; \omega'$ usw.

Die Funktion Γ^H , die Hubbard'sche Vertex-Korrektur, läßt sich im Impuls-Frequenzraum in Form der Integralgleichung

$$\Gamma(k, k+q) = 1 + \frac{i}{(2\pi)^4\hbar} \int d^4k' \Gamma(k', k'+q) G(k') G(k'+q) W(k-k') \quad (2.68)$$

³²... aus grafischen Gründen auch *ladder summation vertex* genannt.

anschreiben, wobei die einfachste Approximation $\Gamma(k, k+q) = 1$ den Verzicht auf Vertex-Korrekturen bedeutet, was für die Gleichung (2.67) die *random-phase-Approximation* (RPA) bedeutet.

Um den Zusammenhang mit dem Hubbard-Ansatz von 1957 zu zeigen, muß von der *GW*-Näherung auf die weniger anspruchsvolle G_0W_0 -Näherung

$$\Gamma_0(k, k+q) = 1 + \frac{i}{(2\pi)^4 \hbar} \int d^4 k' \Gamma_0(k', k'+q) G_0(k') G_0(k'+q) W_0(k-k') \quad (2.69)$$

zurückgehen. Hubbard hat nun versucht, das effektive Wechselwirkungspotential (im Impuls-Energieraum) durch das "nackte" Coulombpotential $v(\mathbf{q})$ zu ersetzen, das durch die statische Funktion $f(\mathbf{q})$ beeinflusst wird:

$$W_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}', \omega-\omega') \longrightarrow 2v(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}). \quad (2.70)$$

Weil dieser Faktor weder von k noch von k' abhängt, wird die entsprechende Integralgleichung (2.69) trivial:

$$\Gamma_0(q) = 1 + \Gamma_0(q) v(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) \underbrace{\left[\frac{2i}{(2\pi)^4 \hbar} \int d^4 k' G_0(k') G_0(k'+q) \right]}_{=-\Pi^{RPA}(q)},$$

was unmittelbar zur Lösung

$$\Gamma_0(q) = \frac{1}{1 + v(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) \Pi^{RPA}(q)} \quad (2.71)$$

führt. Dieses Ergebnis in Glg. (2.67) eingesetzt, ergibt sofort

$$\Pi^H(q) = \frac{\Pi^{RPA}(q)}{1 + v(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) \Pi^{RPA}(q)}. \quad (2.72)$$

Vergleichen Sie dieses Resultat mit der Glg. (2.49)³³. Dort steht an der Stelle der Funktion $f(\mathbf{q})$ *Hubbard's static local field factor* $G^H(\mathbf{q})$. Ich werde in diesem und in den folgenden Abschnitten dieses Skriptums den Lokalfeld-Faktor lieber $f(\mathbf{q})$ nennen, weil die Bezeichnung G Verwechslungen mit der Greenfunktion provoziert.

Hubbard konnte zeigen, daß es tatsächlich möglich ist, mit einem statischen Lokalfeld-Faktor in Glg. (2.72) genau dieselbe Polarisationsfunktion zu erhalten wie durch die exakte Auswertung der Gleichungen (2.67) und (2.68), allerdings - wie gesagt - nur für die vereinfachte Situation G_0W_0 . Er erhielt das approximative Ergebnis

$$f^H(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{3(q^2 + k_F^2)}. \quad (2.73)$$

³³Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß alle Polarisationsfunktionen in diesem Abschnitt *irreduzible (prompte)* Funktionen sind, auch wenn ich hier auf die Markierung durch "pr" verzichtet habe.

Einige Jahre später haben Singwi et al.³⁴ den exakten Hubbard'schen Lokalfeld-Faktor in der Form

$$\begin{aligned}
f^{H(exakt)}(\mathbf{q}) = & \frac{9}{32} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \left\{ \frac{2}{105} \left[24 \left(\frac{k_F}{q} \right)^2 + 44 + \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right] \right. \\
& - 2 \frac{k_F}{q} \left[\frac{8}{35} \left(\frac{k_F}{q} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right] \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \\
& \left. + \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \left[\frac{1}{210} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{2}{15} \right] \ln \left| \frac{q^2 - 4k_F^2}{q^2} \right| \right\} \quad (2.74)
\end{aligned}$$

publiziert.

Wie Sie wissen [vgl. Abschnitt 1.5, Glg. (1.55)], besteht zwischen der Polarisationsfunktion und dem effektiven Potential im $(q \equiv \mathbf{q}, \omega)$ -Raum die Beziehung

$$W(q) = \frac{v(\mathbf{q})}{1 - v(\mathbf{q})\Pi(q)}.$$

Setzt man die Glg. (2.72) in diese Relation ein, erhält man in der G_0W_0 -Näherung das Ergebnis

$$W^H(q) = \frac{v(\mathbf{q}) \left[1 + v(\mathbf{q})f^H(\mathbf{q})\Pi^{RPA}(q) \right]}{1 - v(\mathbf{q})\Pi^{RPA}(q)(1 - f^H(\mathbf{q}))}. \quad (2.75)$$

In ähnlicher Weise wie bei der Polarisation kann die Vertex-Funktion Γ auch bei der Selbstenergiefunktion verwendet werden, um Σ -Terme höherer als erster Ordnung bzgl. der effektiven Wechselwirkung in die Rechnung einzubeziehen.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll nun diskutiert werden, welche Rolle Vertex-Korrekturen bei der GW-Anwendung auf *jellium* quantitativ spielen. Unter den relativ wenigen Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen, habe ich das paper von E.L. Shirley, *Self-consistent GW and higher-order calculations of electron states in metals*, Phys. Rev. B **54**, 7758 (1996) herausgesucht.

Dieser Autor präsentiert hier unter anderem ab initio-Berechnungen der besetzten Bandbreite in *jellium* verschiedener Elektronendichten ($r_s = 2-5$ Bohr) unter Verwendung einer selbst-konsistenten GW-Rechnung bzw. einer GW-Rechnung mit zusätzlicher Berücksichtigung des ersten Vertex-Terms in der Entwicklung der Selbstenergiefunktion [s. Glg. (2.61)]. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind, zusammen mit den Resultaten von Holm und von Barth (1998) - s. Abb. 2.18 in diesem Skriptum - in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

³⁴K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, and A. Sjölander, PR **176**, 589 (1968).

Relative besetzte Bandbreiten fuer jellium ($r_s = 4$ Bohr) nach Ergebnissen von Holm und von Barth, PRB 57, 2108 (1998) und Shirley, PRB 54, 7758 (1996). Experimentell beobachteten Lyo und Plummer, PRL 60, 1558 (1988) bei Natrium ($r_s = 3.96$ Bohr) ein "band narrowing" von 17 %, d.h. einen relativen Wert von 0.83.

	Holm-Barth 1998	Shirley 1996
nicht-wechselwirkende Elektronen	1.00	1.00
GWO	0.90	0.81
GWO	1.08	
GW	1.23	1.02
GW + vertex corr		0.82

In der Einleitung zu seiner Arbeit schreibt Shirley:

- *One can speculate that simultaneous neglect of renormalization and vertex corrections produces two, largely canceling errors in the behavior of the selfenergy.*

Und in der Zusammenfassung liest man:

- *While a non-self-consistent, low-order GW treatment reduces occupied bandwidths by 10-30 % (compared to independent-electron theory), self-consistency leads to overall increased bandwidths.*

Subsequent inclusion of the next-order term in Sigma: GWGWG restores reduced bandwidths which agree well with experiment.