

3.5 Parameterstudien für den G0W0-Prozess

3.5.1 Vorbemerkungen

Es ist klar, daß der in den letzten Abschnitten erläuterte G0W0-Prozess zu Quasiteilchen-Energien führen muß, welche mehr oder weniger große Abweichungen von den "wahren" (gemessenen) Elektronenenergien aufweisen. Die wichtigsten Ursachen dafür sind evident:

- Die GW-Methode ist a priori unvollständig, weil sie die in den Hedin-Gleichungen enthaltenen Vertex-Korrekturen vernachlässigt.
- Die G0W0-Rechnung stellt nur die erste Stufe eines GW-Prozesses dar, bei dem die Polarisierung und die Selbstenergie nur unter Verwendung von nicht-wechselwirkenden Greenfunktionen berechnet werden, und nicht - wie es die Hedin-Gleichungen vorsehen - unter Verwendung wechselwirkender Greenfunktionen.

Abgesehen von diesen grundsätzlichen *shortcomings* von G0W0 gibt es noch eine beträchtliche Zahl von technischen Problemen bei der numerischen Durchführung dieser Rechnung, insbesondere bei der Berechnung der Polarisationsmatrix $[\Pi^0(\mathbf{k}, \omega)]_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}$ und der Selbstenergiematrix $\langle m, \mathbf{k} | \Sigma_{xc}(\omega) | m', \mathbf{k} \rangle$.

Im Folgenden sollen nun einige Parameter bzgl. ihres Einflusses auf die Qualität der Ergebnisse untersucht werden.

3.5.2 Summation über Bandindizes

Wie man aus den Gleichungen (3.60) und (3.61) ersehen kann, wird im Fall von $\langle \Sigma_x \rangle$ nur über besetzte Bänder summiert, im Fall von $\langle \Sigma_c(\omega) \rangle$ sowohl über besetzte (1. Term) als auch über unbesetzte Bänder (2. Term).

Aufsummierung bzgl. besetzter Bänder

Nehmen wir als Beispiel die Elektronenkonfiguration eines Silberatoms:

```
Silber Z=47 fcc   [1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10] [4s2 4p6] [4d10 5s1]
                   core             semicore   valence
```

Was die Aufsummierung bzgl. der besetzten Bänder betrifft, stellt sich die Frage, ob neben den Valenzelektronen vom (4d;5s)-Typ auch noch Elektronen aus den *semicore bands* (4s;4p) in die Rechnung einzubeziehen sind. Diese Frage ist insofern relevant, als jedes zusätzlich berücksichtigte Band zu einer beträchtlichen Erhöhung der Rechenzeit führt. Einige Ergebnisse einer diesbezüglichen Studie von Bacelar et al. (2002) finden Sie in der Abb. 3.12. Wie man sieht, bleiben die Imaginärteile von Σ (fast) unverändert, wenn man die 4s- und 4p-Elektronen mit aufsummiert, während die Realteile sowohl für Rh als auch für Ag eine massive, *energieunabhängige* Veränderung erfahren. Diese Ergebnisse sind plausibel, wenn man sich die Formeln (3.60) und (3.61)

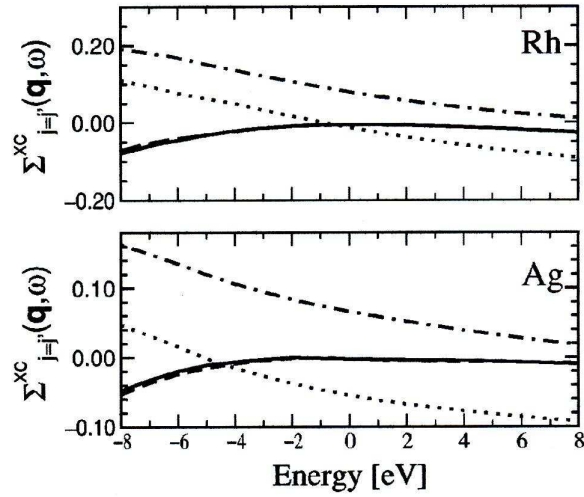


Figure 3.12: Imaginärteil und Realteil der Selbstenergie am Γ -Punkt für Rhodium (oben) und Silber (unten), wobei einerseits nur die 4d- und 5s-Bänder aufsummiert wurden ($\Re(\Sigma)$ = punkt-strichliert, $\Im(\Sigma)$ = volle Linie), andererseits aber auch die energetisch höchstliegenden *semicore bands* 4s und 4p in die Summation einbezogen wurden ($\Re(\Sigma)$ = punktiert, $\Im(\Sigma)$ = strichlierte Linie).

Quelle: Bacelar et al., Phys. Rev. B **66**, 153101 (2002).

für Σ_x und $\Sigma_c(\omega)$ ansieht: beim Korrelationsteil spielen die Energienenner zwischen dem Argument $\hbar\omega$ und den Energien des n -ten aufsummierten Elektronenbandes eine entscheidende Rolle. Da diese $\hbar\omega$ in der Praxis gewöhnlich im Bereich der Fermienergie liegen, sind diese Nenner-Werte für tief gelegene Semicore- und Corebänder relativ groß und die Beiträge zu Σ entsprechend klein. Ganz anders beim Austauschanteil von Σ : in der entsprechenden Formel kommt kein Energienenner vor, und daher kann auch der Einfluß vor allem der *semicore bands* beträchtlich sein, insbesondere dann wenn es sich um *shallow bands* handelt.

Diese Empfindlichkeit des Σ_x von energetisch hochliegenden *semicore bands* kann sich auch deutlich auf die berechneten QP-Energien auswirken, wie die folgende Tabelle aus (SKF) zeigt:

Tabelle: Die energetischen Abstände der tiefstliegenden unbesetzten QP-Zustände vom höchstliegenden QP-Valenzzustand (in eV) für verschiedene Materialien. (A) bedeutet, daß die höchstliegenden Semi-Corebänder nicht in die G0W0-Rechnung einbezogen wurden, (B) bedeutet, daß dies sehr wohl der Fall war.

Die (bzgl. der Valenzelektronen) energetisch höchstliegenden *semicore bands* bei diesen Tests bilden die 3d-Elektronen im Germanium und Gallium, während die 2s- bzw. 2p-Bänder im Mg und Si vergleichsweise deutlich tiefer liegen.

	(A)			(B)		
	Gamma	L	X	Gamma	L	X
Si	3.17	2.09	1.14	3.16	2.02	1.11
Ge	0.98	0.74	0.98	0.84	0.68	0.97
GaAs	1.65	1.83	1.86	1.46	1.69	1.79
MgO	7.31	10.55	11.62	7.36	10.55	11.60

Ein drittes Beispiel aus einer Arbeit von Rohlfing et al.¹⁴

Tabelle: GW-QP *gap energies* (in eV) für kubisches ZnS, CdS und GaN. (A) nur die Beiträge der *valence bands* (= 4s für Zn, 4s-4p für Ga, 5s für Cd), (B) mit Beitrag der *semicore bands* (= 3s-3p-3d für Zn und Ga, 4s-4p-4d für Cd):

	Exp.	(A)	(B)
ZnS	3.8	4.97	3.50
CdS	2.48	3.70	2.45
GaN	3.3	3.59	2.88

Die Verbesserung der theoretischen Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Werten durch die Einbeziehung von *semicore bands* ist für ZnS und CdS evident. Nicht überzeugend ist die "Korrektur" beim GaN: experimentell ergibt sich eine Energielücke von 3.3 eV, und das entsprechende GW-Resultat (ohne *semicore*) liegt mit 3.59 eV um ca. 0.3 eV darüber. Eine "Korrektur" durch die Einbeziehung von *semicore bands* erweist sich hier als viel zu groß, was zu einem theoretischen Wert von 2.88 eV führt (also ca. 0.4 eV unter dem gemessenen Wert). Die Autoren dieser Studie erklären dieses Versagen bei GaN mit dem komplizierten Zusammenspiel zwischen der 3d-4s-Kopplung beim Gallium und der 3d-2s-Kopplung zwischen Gallium und dem Anion Stickstoff.

Ich möchte diesen Teil der Diskussion mit einem "metallischen Beispiel" beenden. In der Abb. 3.13 sehen Sie die Differenz zwischen dem Exchange-Teil der Selbstenergie und der LDA-Näherung für das xc-Potential für Kupfer. Die beiden in diesem Diagramm enthaltenen Kurven (solid line: mit Berücksichtigung 3s-3p *semicore states*, dotted line: ohne *semicore states*).

¹⁴M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, *Role of semicore d electrons in quasiparticle band-structure calculations*, Phys. Rev. B **57**, 6485 (1998).

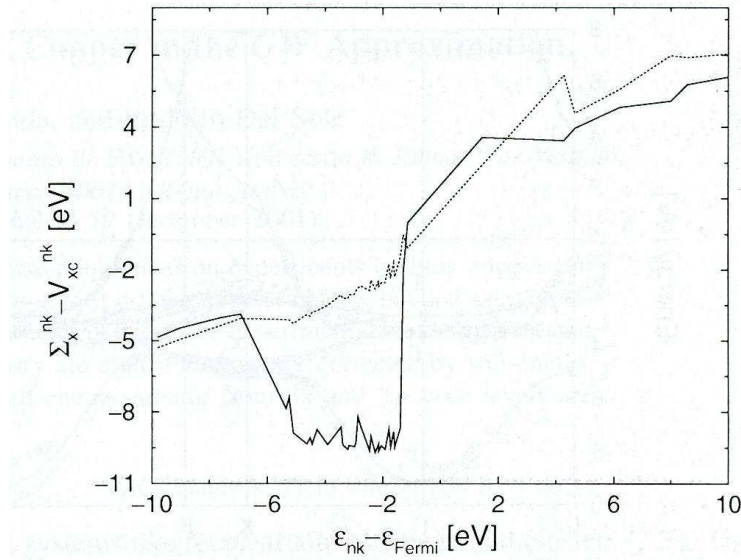


Figure 3.13: Values of $\langle \Sigma_x^{nk} - V_{xc}^{nk} \rangle$ for bulk copper, plotted as a function of the noninteracting energies ϵ_{nk} . The dotted line represents the results obtained without the contributions from the 3s and 3p core states.

Quelle: A. Marini, G. Onida, and R. del Sole, *Quasiparticle Electronic Structure of Copper in the GW Approximation*, Phys. Rev. Lett. **88**, 016403 (2002).

Aufsummierung bzgl. unbesetzter Bänder

Wenn Sie die Formeln der letzten Abschnitte durchsehen, so werden Sie in den Gleichungen (3.41), (3.42) für die Elemente der Polarisationsmatrix $\hat{\Pi}^0$ und in der Gleichung (3.57) für die Matrixelemente der Selbstenergie *Summierungen über unbesetzte Bänder* finden. Nachdem es über der Fermigrenze unendlich viele unbesetzte Bänder gibt, stellt sich die Frage, wieviele solche *unoccupied bands* bei der numerischen Auswertung aufsummiert werden müssen, um stabile Ergebnisse (= QP-Energien) zu erhalten. Diese Frage ist für die praktische Arbeit außerordentlich wichtig, weil die erforderliche Rechenzeit natürlich sehr stark von diesem Konvergenzproblem abhängt.

Wie Sie an den folgenden Beispielen ersehen können, ist unerfreulicherweise die Konvergenz der GW-Ergebnisse mit der Zahl der in die Rechnung einbezogenen *unoccupied bands* nicht die beste.

Die Abb. 3.14 stammt aus einem *paper* von Friedrich et al. (2006). Hier wird deutlich demonstriert, daß z.B. bei einer G0W0-Berechnung der indirekten Bandlücke von Si unter Verwendung von 250(!) *unoccupied bands* von einer befriedigenden Konvergenz noch immer nicht die Rede sein kann.

Natürlich ist dieses Konvergenzverhalten sehr vom konkreten Fall abhängig: bei einer G0W0-Berechnung einiger Energiedifferenzen in der QP-Bandstruktur von GaAs [Tiago et al. (2004)] zeigt es sich, daß bei 200 *unoccupied bands* die Konvergenz bereits (fast) erreicht wurde (s. Abb. 3.15).

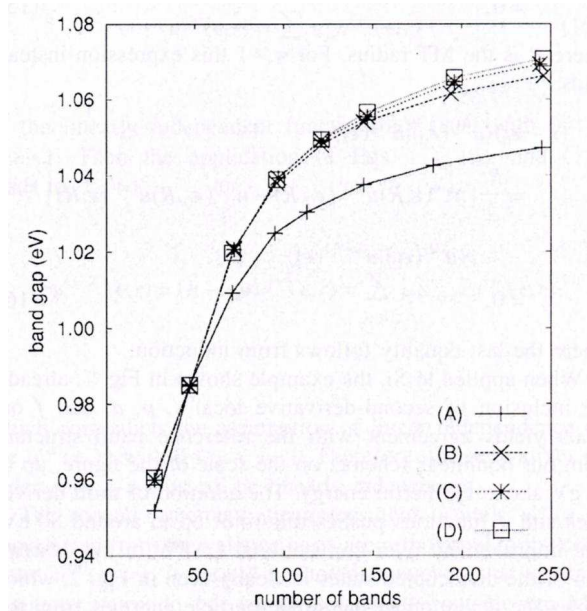


Figure 3.14: Indirekte Bandlücke von Si als Funktion der Anzahl aufsummierter unbesetzter Bänder (sowohl für Polarisation und Selbstenergie). Die 4 Kurven gehören zu vier verschiedenen LAPW-Basissets.

Quelle: Ch. Friedrich, A. Schindlmayr, and S. Blügel, *Elimination of the linearization error in GW calculations based on the linearized augmented-plane method*, Phys. Rev. B **74**, 045104 (2006).

3.5.3 Einfluß weiterer Details bei der QP-Berechnung

Die folgende Tabelle (Ausschnitt aus SKF, Table III) zeigt den *fundamental gap* (in eV) für verschiedene Materialien. Sie ist besonders interessant, denn sie demonstriert, wie bestimmte Näherungen bei der numerischen Berechnung der Quasiteilchen-Energien die Ergebnisse beeinflussen. Alle theoretischen Ergebnisse in dieser Tabelle (natürlich ausgenommen die LDA-Vergleichswerte) wurden mit der G0W0-Methode erhalten.

Anmerkung: Halbleiter mit einem "w" vor den Namen weisen auf eine Wurtzit-Struktur hin.

Die linke der drei G0W0-Spalten zeigt Ergebnisse gemäß Glg. (3.53), die mittlere basiert ebenfalls auf dieser Gleichung, aber der Faktor Z ist auf Eins gesetzt. Die rechte G0W0-Spalte enthält ebenfalls die ($Z=1$)-Näherung, zusätzlich sind aber die Nicht-Diagonalelemente [Glg. (3.55)] in die Rechnung einbezogen.

Ein Kommentar zu den experimentellen Werten der letzten Spalte: da alle theoretischen Ergebnisse in dieser Tabelle ohne Spin-Bahn-Kopplungseffekte berechnet wurden, wurden die SO-Beiträge - soweit aus der Literatur eruiert - von den gemessenen Werten abgezogen. Diese veränderten Meßwerte sind in der Tabelle durch (*) markiert.

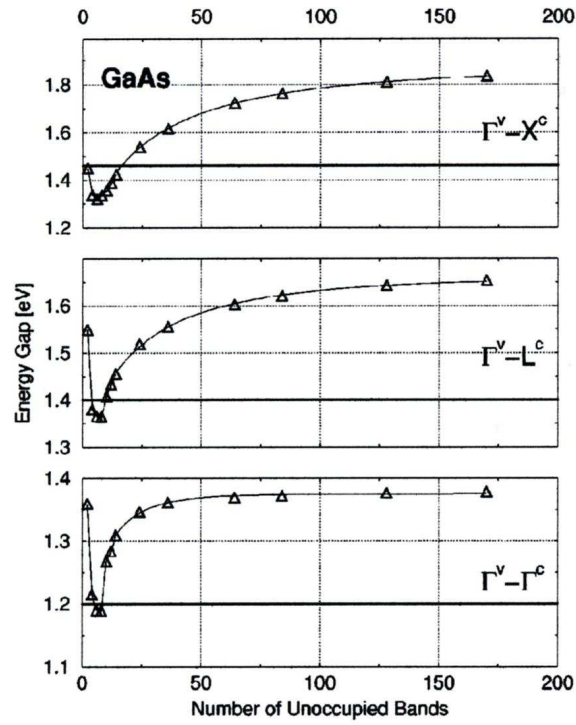


Figure 3.15: Convergence of numerical values for the gaps $\Gamma - \Gamma$ (lower panel), $\Gamma - L$ (middle panel), and $\Gamma - X$ (upper panel in GaAs (open triangles)). The thin solid line is a guide to the eye.

Quelle: M.L. Tiago, S. Ismail-Beigi, and S.L. Louie, *Effect of semicore orbitals on the electronic band gaps of Si, Ge, and GaAs within the GW approximation*, Phys. Rev. B **69**, 125212 (2004).

	LDA	G0W0		Expt	
		Z=1	Sigma(mm')		
1 C	4.09	5.48	5.74	5.77	5.86(*)
2 Si	0.46	0.95	1.10	1.09	1.24(*)
3 Ge	-0.13	0.66	0.83	0.83	0.93(*)
4 GaAs	0.34	1.40	1.70	1.66	1.68(*)
5 wAlN	4.20	5.83	6.24		6.52(*)
6 wGaN	1.88	3.15	3.47	3.45	3.66(*)
7 wInN	-0.24	0.20	0.33		0.79(*)
8 wZnO	0.71	2.51	3.07	2.94	3.60(*)
9 ZnS	1.86	3.21	3.57	3.51	3.90(*)
10 ZnSe	1.05	2.25	2.53	2.55	3.00(*)
11 ZnTe	1.03	2.23	2.55		2.74(*)
12 CuBr	0.29	1.56	1.98	1.96	3.15(*)
13 CdO	-0.56	0.10	0.22	0.15	0.84
14 CaO	3.49	6.02	6.62	6.50	~7
15 wCdS	0.93	1.98	2.24		2.60(*)
16 SrTiO3	1.76	3.83	4.54	3.59	~3.3
17 ScN	-0.26	0.95	1.24	0.96	~0.9
18 NiO	0.45	1.1	1.6		4.3

Ein Blick auf die Abb. 3.16 zeigt bereits gut bekannte und auch überraschende Ergebnisse:

Zum ersten bestätigt diese Abbildung, daß für die Energielücken aller dargestellten Materialien (Isolatoren, Halbleiter, Oxide) die LDA-Werte signifikant kleiner sind als die entsprechenden gemessenen Werte. Zweitens zeigt das Diagramm - was ebenfalls aus zahlreichen anderen Quellen bekannt ist -, daß die GWA bereits in ihrer "einfachsten" Form (G0W0) eine deutliche Verkleinerung der Differenzen zwischen Experiment und Theorie zuwege bringt (s. die rote Kurve in Abb. 3.16).

Nun aber kommt eine durchaus überraschende Aussage: die blaue Kurve in der Abbildung ergibt sich durch eine numerische Auswertung der QP-Energiegleichung (3.53), *aber ohne die Berücksichtigung des Renormalisierungsfaktors Z_{mk}* ! Dies überrascht umso mehr, als der Faktor Z_{mk} ja dadurch in die Rechnung hineinkam, daß man eine bessere Auswertung der Quasiteilchen-Gleichung erreichen wollte. Wie Sie aus der Grafik sehen, ist dieser Effekt nicht zufällig, sondern tritt konsequent für (fast) alle untersuchten Materialien auf.

Der Beweis dafür steht zur Zeit noch aus, aber es könnte sich wieder darum handeln, daß die "Verbesserung" der Theorie durch die Einbeziehung von Effekten wie der Renormalisierung kompensiert wird durch andere Effekte wie z.B. der Nicht-Selbstkonsistenz der G0W0-Näherung oder der Nicht-Berücksichtigung von Vertex-Korrekturen.

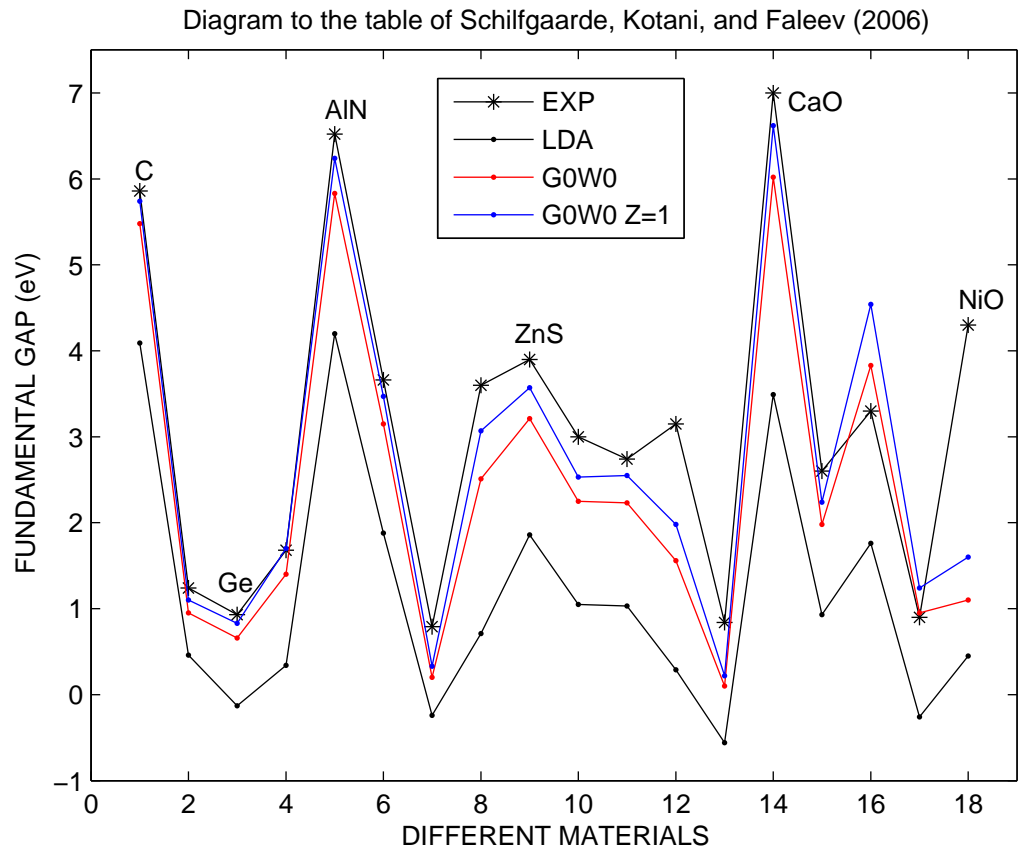


Figure 3.16: Grafische Darstellung der Tabellenwerte von S. 144. Die Diskussion darüber erfolgt im Text des Skriptums.

Quelle: M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S.V. Faleev, *Adequacy of approximations in GW theory*, Phys. Rev. B **74**, 245125 (2006).

Noch ein letzter wichtiger Aspekt ist ebenfalls aus der Abb. 3.16 abzulesen, und zwar insbesondere am rechten Rand des Diagramms, wo Sie Werte für Nickeloxid finden. Bei diesem Material ist ein Versagen der G0W0 offensichtlich (ganz im Gegensatz zu einem anderen Oxid der Tabelle, dem Calciumoxid).

Tatsächlich besteht die Vermutung, daß es sich bei den *Übergangsmetall-Oxiden* um eine jener Gruppen von Materialien handelt, die auf Grund ihrer speziellen elektronischen Struktur (Stichwort: *strongly correlated electrons*) weder mit LDA noch mit GWA adäquat beschreibbar sind.

In den bisherigen Beispielen von G0W0-Ergebnissen ging es ausschließlich um Quasiteilchen-*Energien*, d.h. um die Realteile der komplexwertigen $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP}$. Nun soll noch auf deren Imaginärteile eingegangen werden, die gemäß Glg. (3.54) mit den *Lebensdauern* der angeregten Elektronenzustände zusammenhängen.

Seit etwa 10 Jahren ist es durch den Einsatz ultrakurzer Laserimpulse möglich, die Dynamik von "hot electrons" in Metallen experimentell zu untersuchen. Inzwischen gibt es schon zahlreiche Meßdaten von Elektronen-Lebensdauern in angeregten Zuständen, die auf der Methode der *time-resolved two-photon photoemission spectroscopy* (TR-2PPE) beruhen. Diese eröffnet neue Möglichkeiten eines direkten Vergleiches experimenteller und theoretischer Ergebnisse in der Vielteilchenphysik.

Einige Resultate, die nun kurz diskutiert werden, stammen aus einer Arbeit von Schöne et al. (1999)¹⁵. Während für Aluminium die QP-Korrekturen zur LDA-Bandstruktur eher unspektakulär sind (s. Abb. 3.17), sind Vergleiche von experimentellen und theoretischen Lebensdauern angeregter Elektronen umso interessanter. Die Abb. 3.18 zeigt mittels G0W0 berechnete Lebensdauern bis 4 eV über der Fermienergie, wobei die verschiedenen Kurven verschiedene Bänder bzw. verschiedene Richtungen in der BZ bedeuten. Eine spezielle Kurve ist jene, die mit FLT (*Fermi liquid theory*) bezeichnet ist: hier handelt es sich um eine G0W0-Rechnung für ein homogenes Elektronengas mit der mittleren Al-Valenzelektronendichte von $r_s=2.07$ Bohr. Die experimentellen Daten von 1998 stammen aus Messungen der Gruppe Aeschlimann¹⁶. Aus der Tatsache, daß die FLT-Kurve die experimentellen Daten quantitativ nur schlecht beschreibt, kann man schließen, daß Bandstruktureffekte schon bei einem einfachen Metall wie Al eine wichtige Rolle spielen. Beeindruckend ist die gute quantitative Übereinstimmung zwischen dem Experiment und G0W0-Rechnungen bzgl. des inhomogenen Elektronengases.

Diese relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist keineswegs selbstverständlich, wie im *paper* Schöne et al. (1999) am Beispiel Kupfer demonstriert wird (Abb. 3.19): hier sehen Sie die Ergebnisse zweier FLT-Rechnungen (homogenes Elektronengas mit $r_s=2.67$ Bohr bzw. $r_s=1.20$ Bohr), und dazwischen ("our data") das Resultat einer G0W0-Rechnung für das inhomogene Elektronengas im Cu-Kristall. Wie man sieht, passt diese theoretische Kurve im Bereich von 2.3 bis 3.4 eV gut zu den experimentellen

¹⁵W. Schöne, R. Keyling, M. Bandic, and W. Ekardt, *Calculated lifetimes of hot electrons in aluminum and copper using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B **60**, 8616 (1999).

¹⁶M. Bauer, S. Pawlik, and M. Aeschlimann, Proc. SPIE **3272**, 201 (1998)

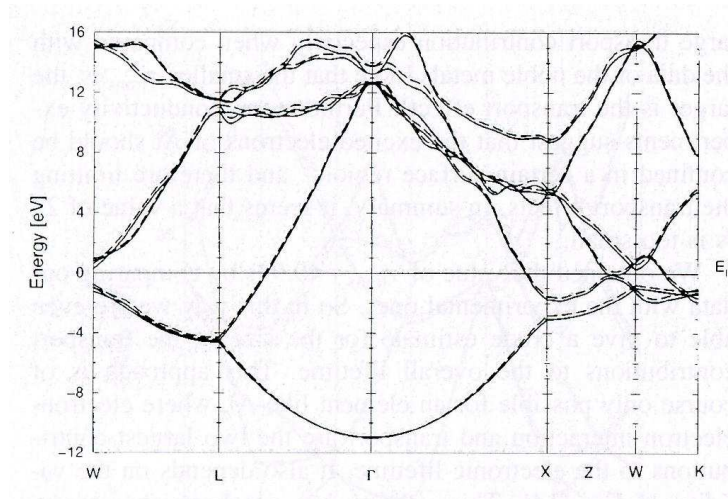


Figure 3.17: Bandstruktur von Aluminium. Strichlierte Linien = LDA, volle Linien = Quasiteilchen-Näherung. Schöne et al. (1999).

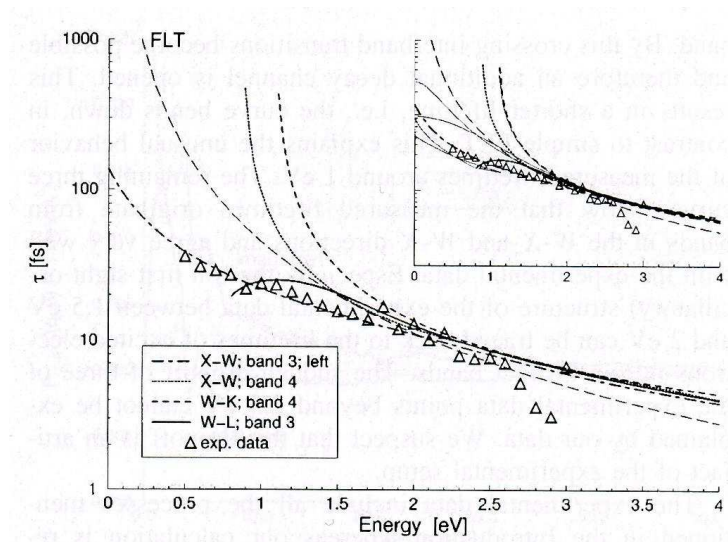


Figure 3.18: Lebensdauern angeregter Elektronen in Al als Funktion ihrer Energie über der Fermienergie (Schöne et al. 1999). Dreiecke = experimentelle Werte von Bauer et al. (1998).

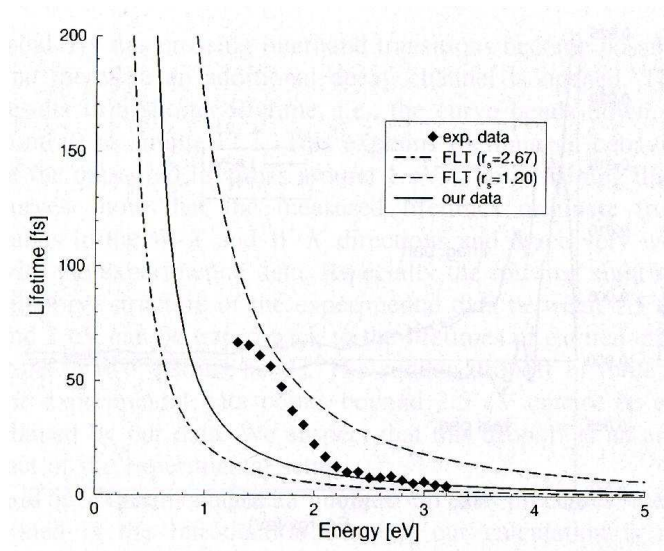


Figure 3.19: Lebensdauern angeregter Elektronen in Cu als Funktion ihrer Energie über der Fermienergie (Schöne et al. 1999). Karos = experimentelle Werte von Ogawa et al. (1997).

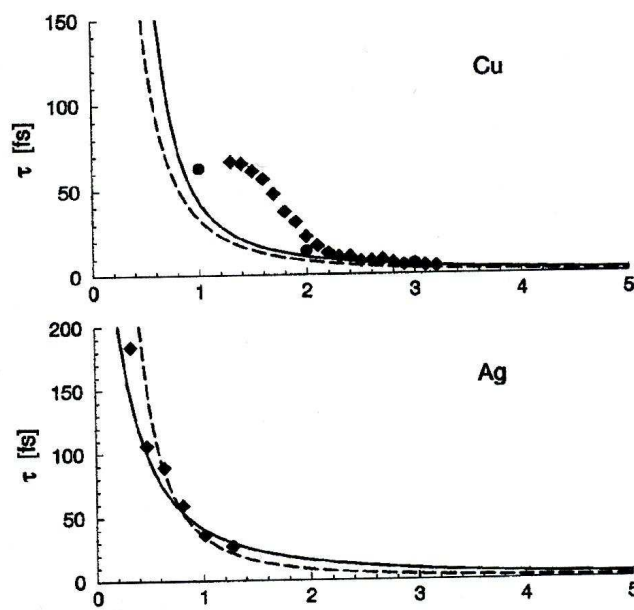


Figure 3.20: Lebensdauern angeregter Elektronen in Cu und Ag als Funktion ihrer Energie über der Fermienergie (Keyling et al. 2000). Strichlierte Kurven = FLT-Resultate für $r_s=2.29$ (Cu) und $r_s=2.47$ (Ag) Bohr. Volle Kurven = G0W0 (inhomogenes Elektronengas).

Karos: Experimente Cu von Ogawa et al. (1997), Experimente Ag von M. Wolf and M. Aeschlimann, Phys. Bl. **54**, 145 (1998).

Daten von S. Ogawa et al. (1997)¹⁷, für niedrigere Energien kommt es jedoch zu massiven Abweichungen. Die Ursache dafür ist noch in Diskussion: Schöne et al. vermuten für Energien unter 2 eV das Auftreten von Auger-Effekten. Zu dieser Interpretation scheinen jedoch die Ergebnisse einer Arbeit derselben Gruppe [Keyling et al. (2000)]¹⁸ nicht recht zu passen (s. Abb. 3.20): während sich die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment beim Cu-Metall bestätigen, erhält man beim Silber eine durchwegs gute Übereinstimmung, und dies trotz der sehr verwandten Bandstrukturen dieser beiden Festkörper. Der einzige wesentliche Unterschied bzgl. der Cu- und Ag-Bandstrukturen liegt darin, daß die voll gefüllten 3d-Bänder des Kupfer deutlich knapper unter der Fermienergie liegen (< 2 eV) als die ebenfalls voll gefüllten 4d-Bänder des Silber (≈ 3 eV).

3.5.4 Die Darstellung der Basisfunktionen

Die Basisfunktionen $\psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r})$, auf denen die nicht-wechselwirkende Greenfunktion basiert, müssen natürlich in irgendeiner numerisch brauchbaren Form zur Verfügung stehen. Da diese Basisfunktionen aus Bandstrukturrechnungen hervorgehen, sind sie üblicherweise ihrerseits Linearkombinationen von Funktionen, wie z.B. von ebenen Wellen (Pseudopotentialmethode), von *muffin tin*-Orbitalen (LMTO-Methode), von *augmented plane waves* (LAPW-Methode) usw.

Es ist klar, daß eine möglichst einfache Darstellung der LDA-Funktionen in hohem Maße wünschenswert ist, insbesondere wegen der großen Zahl von Matrixelementen vom Typ (3.43), die sowohl bei der Berechnung der Polarisationsmatrix als auch der Matrixelemente der Selbstenergie auszuwerten sind.

Von diesem Standpunkt aus ist eine *plane-wave expansion* der Blochfunktionen $\psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r})$ die konkurrenzlos günstigste!

Wegen der Gitterperiodizität des *Modulations-Anteils* einer Blochfunktion kann eine solche als *plane-wave-Summe*

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} a_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.62)$$

nach den Vektoren \mathbf{K} des reziproken Kristallgitters dargestellt werden. Sind nun die Fourierkoeffizienten $a_{n\mathbf{k}}(\mathbf{K})$ gegeben, so ergibt sich für die Matrixelemente (3.43) das einfache Resultat

$$\langle n, \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle = \sum_{\mathbf{K}_1} a_{n,\mathbf{q}}^*(\mathbf{K}_1) a_{n',\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{K} - \mathbf{K}_1). \quad (3.63)$$

Dieser einfachen Darstellung steht jedoch ein massiver Nachteil der *plane-wave-Entwicklung* gegenüber, nämlich die notorisch schlechte Konvergenz

¹⁷S. Ogawa, N. Nagano, and H. Petek, Phys. Rev. B **55**, 10869 (1997).

¹⁸R. Keyling, W. Schöne, and W. Ekardt, *Comparison of the lifetime of excited electrons in noble metals*, Phys. Rev. B **61**, 1670 (2000).

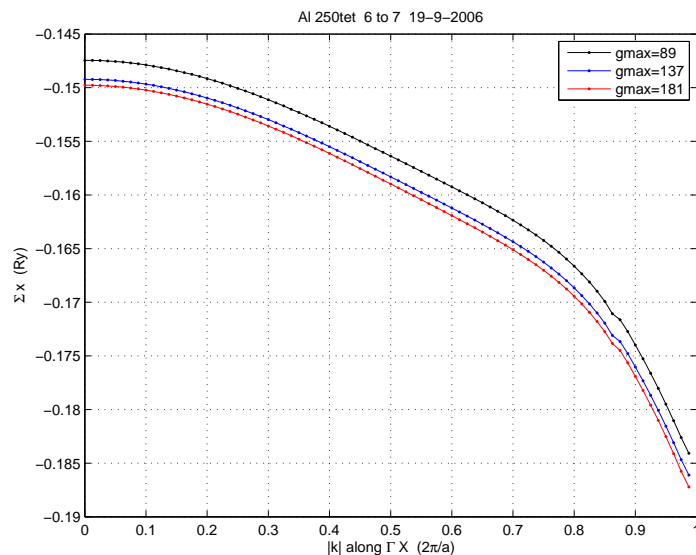


Figure 3.21: Numerische Auswertung des Austausch-Anteils der Selbstenergie von Elektronen in den Valenzbändern von Aluminium. $gmax$ ist die Zahl der *plane-wave*-Terme, welche für die Auswertung der Matrixelemente (3.63) verwendet wurden.

von Summen wie Glg. (3.63). Diese Konvergenz ist umso schlechter, je lokalisierter der entsprechende Blochzustand ist. Etwas salopp kann man sagen, daß Valenzzustände vom s- und p-Typ relativ wenig Probleme bereiten, ganz zum Unterschied von 3d- oder 4d-Elektronen in Übergangsmetallen oder typischen *semicore*-Zuständen, welche - wie in den letzten Abschnitten gezeigt wurde - insbesondere bei der Berechnung des Austausch-Anteils der Selbstenergie eine beachtliche Rolle spielen können.

Die beiden Bilder 3.21 und 3.22 sollen dieses Problem illustrieren.

Im Fall des Aluminium ist deutlich zu sehen, daß die *plane-wave*-Konvergenz der Selbstenergiewerte recht gut ist: bereits eine Zahl von wenigen Hundert ebenen Wellen in den Blochentwicklungen (3.62) führt zu sicheren Ergebnissen.

Viel schlechter ist die Situation beim Nickel mit seinen beträchtlich lokalisierten 3d-Elektronen. Das Band, dessen Σ_x -Beitrag in der Abb. 3.22 gezeigt wird, hat für kleine Werte von k eine fast perfekte s-Charakteristik, was eine hervorragende Konvergenz der Σ_x -Werte mit steigender Zahl von *plane-wave*-Koeffizienten ($gmax$) zur Folge hat. Mit größer werdendem k nimmt aber der d-Anteil im Charakter der Blochzustände immer mehr zu, und die Folge ist eine sehr schlechte Konvergenz mit steigendem $gmax$. Hier müßte jede Blochwelle von mehreren Tausend ebenen Wellen gebildet werden, um konvergente Ergebnisse zu erreichen.

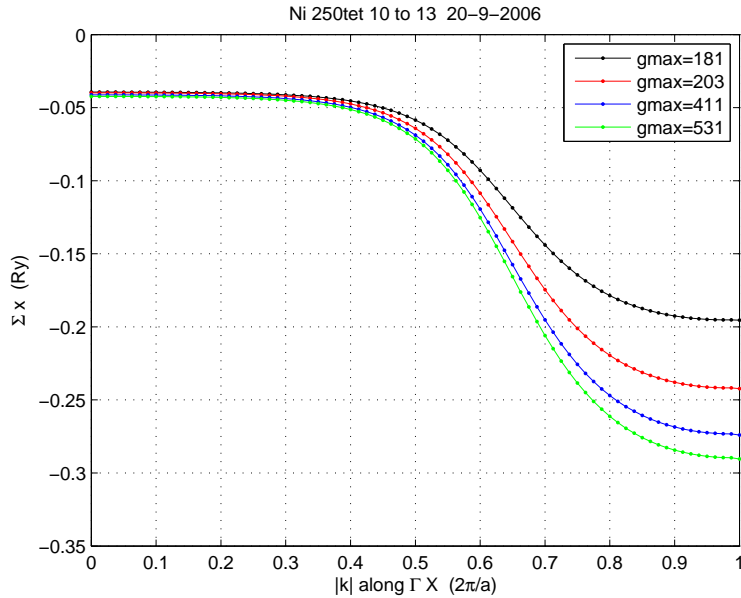


Figure 3.22: Numerische Auswertung des Austausch-Anteils der Selbstenergie in den von 3d-Elektronen hybridisierten Valenzbändern von Nickel. $gmax$ ist die Zahl der *plane-wave*-Terme, welche für die Auswertung der Matrixelemente (3.63) verwendet wurden.

3.5.5 Die Greenfunktion der wechselwirkenden Elektronen

Im bisherigen Rechenverlauf wurden alle wichtigen Größen, insbesondere die Polarisationsmatrix, die Matrix des effektiven Potentials und auch die Matrixelemente der Selbstenergiefunktion in der $G0$ -Näherung berechnet, d.h., in den Formeln (3.23) - (3.25) wurde überall, wo G steht, die nicht-wechselwirkende Greenfunktion $G0$ verwendet.

Nun liegt zum ersten Mal ein Ergebnis für die Selbstenergiefunktion Σ_{xc} vor, zwar "nur" in der $G0W0$ -Näherung, aber immerhin ...

Nun wird die Sache aber etwas schwierig: wie setzt man diese Funktion am besten ein, um den GW-Prozess in Richtung einer selbst-konsistenten Rechnung fortzusetzen. Es bieten sich zwei Wege an, die erhaltene Funktion Σ_{xc}^{G0W0} dafür zu benutzen:

1. Einsetzen von Σ in die Quasiteilchen-Funktion (3.45). Man erhält daraus, wie im Abschnitt 3.4.4 dargestellt wurde, die (komplexwertigen) Energie-Eigenwerte, die einerseits gegenüber den LDA-Werten verbesserte Anregungsenergien und andererseits Informationen über die Lebensdauer der Anregungszustände liefern.
2. Andererseits bietet die Dyson-Gleichung (3.22) eine direkte Möglichkeit, eine wechselwirkende Greenfunktion aus der nicht-wechselwirkenden Greenfunktion und der Selbstenergiefunktion zu berechnen.

Wie sieht das Zusammenspiel dieser beiden Möglichkeiten aus?

Diese wichtige Frage soll nun genauer diskutiert werden. Ausgangspunkt dafür ist also die Gleichung (3.22)

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) + \int d^3r d^3r' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \omega) \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega).$$

In dieser Integralgleichung kommt zweimal die Greenfunktion für das nicht-wechselwirkende Elektronengas vor, die wir bereits mehrmals unter Verwendung einer LDA-Basis entwickelt haben [s. Glg. (3.28)]:

$$G_{\alpha,\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \delta_{\alpha,\beta} \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_F)}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA})}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar - i\eta} \right\}.$$

Wir wollen nun diese Entwicklung etwas allgemeiner als Matrix-Entwicklung einer LDA-Basis in der Form¹⁹

$$G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} \psi_{n_1\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.64)$$

mit den Matrixkoeffizienten

$$G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) = \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_F)}{\omega - \epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA}/\hbar + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA})}{\omega - \epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA}/\hbar - i\eta} \right\} \delta_{n_1, n_2}. \quad (3.65)$$

Da die LDA-Blochfunktionen sozusagen die *Eigenbasis* für die nicht-wechselwirkende Greenfunktion G^0 sind, hat die entsprechende Matrix eine Diagonalform. Dies ist natürlich bei einer äquivalenten Entwicklung der wechselwirkenden Greenfunktion nicht mehr der Fall, d.h. die im folgenden Ausdruck

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} \psi_{n_1\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.66)$$

vorkommende Matrix G_{n_1, n_2} wird i.a. keine Diagonalmatrix sein. Die Umkehrfunktion dieses Ausdruckes lautet

$$G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2, \mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_2) G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega). \quad (3.67)$$

Dies ergibt sofort

$$G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) - G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2, \mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_2) \left[G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) - G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \right],$$

und wenn wir für den Ausdruck in der eckigen Klammer den entsprechenden Term der Dyson-Gleichung einsetzen, ergibt sich weiter

$$G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) - G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) = \int \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2, \mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_2) \int \int d^3r d^3r' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \omega) \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega).$$

¹⁹Die Spin-Indizes werden im folgenden nicht geschrieben.

Setzt man nun in die obige Gleichung für die Ortsfunktionen G^0 und G die Gleichungen (3.64) und (3.66) ein, erhält man einen relativ umfangreichen Ausdruck, der durch Ausnützung der Orthonormalitäts-Eigenschaft der Blochfunktionen zu

$$G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) - G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{n'} \sum_m G_{n_1, n'}^0(\mathbf{k}, \omega) G_{m, n_2}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.68)$$

$$\times \int \int d^3r d^3r' \psi_{n', \mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \psi_{m, \mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}')$$

reduziert werden kann. Unter Verwendung der Definition (3.59) ergibt sich daraus

$$G_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) - G_{n_1, n_2}^0(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{n'} \sum_m G_{n_1, n'}^0(\mathbf{k}, \omega) \langle n', \mathbf{k} | \Sigma_{xc}(\omega) | m, \mathbf{k} \rangle G_{m, n_2}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.69)$$

Es ist leicht zu erkennen, daß es sich bei diesem Ausdruck um die Komponentendarstellung der Matrix-Gleichung

$$\widehat{G}(\mathbf{k}, \omega) - \widehat{G}^0(\mathbf{k}, \omega) = \widehat{G}^0(\mathbf{k}, \omega) \widehat{\Sigma}_{xc}(\mathbf{k}, \omega) \widehat{G}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.70)$$

handelt, deren Lösung in der Form

$$\widehat{G}(\mathbf{k}, \omega) = - \left\{ \widehat{\Sigma}_{xc}(\mathbf{k}, \omega) - [\widehat{G}^0(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} \right\}^{-1} \equiv - \left\{ \widehat{M}(\mathbf{k}, \omega) \right\}^{-1} \quad (3.71)$$

geschrieben werden kann.

Im Kapitel 1 finden Sie unter Glg. (1.36) die entsprechende Formel

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-1}{\Sigma^{pr}(\mathbf{k}, \omega) - [G^0(\mathbf{k}, \omega)]^{-1}} \quad (3.72)$$

für das räumlich homogene Elektronengas. Wie ebenfalls bereits im ersten Kapitel erläutert wurde, erhält man aus der Nullstelle des Nennerausdrucks in Glg. (3.72) die (komplexwertigen) Anregungsenergien im homogenen Elektronengas: wegen

$$[G^0(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} = \omega - \frac{\hbar}{2m} k^2$$

ergibt sich für die $\omega = \epsilon_k / \hbar$ die implizite Bestimmungsgleichung

$$\Sigma^{pr}(k, \omega) - \omega + \frac{\hbar k^2}{2m} \stackrel{!}{=} 0.$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen (3.71) und (3.72) ist der folgende Analogieschluß zulässig:

- Die (komplexwertigen) Anregungsenergien im räumlich inhomogenen Elektronengas erhält man aus den "Nullstellen" = Eigenwerten der Matrix \widehat{M} .

Die in \widehat{M} vorkommende Matrix \widehat{G}^0 ist gemäß Glg. (3.65) eine Diagonalmatrix mit den Komponenten

$$G_{n,n}^0(\mathbf{k}, \omega) = \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_F)}{\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA})}{\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar - i\eta} \right\}.$$

Die entsprechende inverse Matrix ist natürlich ebenfalls diagonal mit den Elementen

$$[\widehat{G}^0(\mathbf{k}, \omega)]_{n,n}^{-1} = \omega - \frac{\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar},$$

woraus sich die folgenden Komponenten der Matrix \widehat{M} ergeben:

$$M_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) = \left(\frac{\epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} - \omega \right) \delta_{n_1, n_2} + \langle n_1, \mathbf{k} | \Sigma_{xc}(\omega) | n_2, \mathbf{k} \rangle.$$

Wie Sie nun durch Vergleich mit Glg. (3.48) sofort erkennen können, ist die obige Matrix fast identisch mit jener Matrix, die im Abschnitt 3.4.4 verwendet wurde, um die Quasiteilchen-Gleichung (3.45) zu lösen.

Dieses "fast" bezieht sich darauf, daß ein Detail in der obigen Gleichung noch nicht korrekt ist: die Energie $\epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA}$ enthält den LDA-Anteil des Austausch-Korrelations-Potentials. Diese (schlechte) Näherung soll durch die Selbstenergie-Korrektur ersetzt werden. Aus diesem Grund muß der Energieanteil ϵ_{xc}^{LDA} von den obigen Matrixelementen subtrahiert werden, was - wie es ebenfalls bereits im Abschnitt 3.4.4 erläutert wurde - zur Änderung $\Sigma_{xc}(\omega) \rightarrow \widetilde{\Sigma}_{xc}(\omega)$ führt:

$$M_{n_1, n_2}(\mathbf{k}, \omega) = \left(\frac{\epsilon_{n_1, \mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} - \omega \right) \delta_{n_1, n_2} + \langle n_1, \mathbf{k} | \widetilde{\Sigma}_{xc}(\omega) | n_2, \mathbf{k} \rangle. \quad (3.73)$$

Die Gleichungen (3.71) und (3.73) definieren im GW-Prozess den (ersten) Schritt von der nicht-wechselwirkenden Greenfunktion G^0 zur Greenfunktion des wechselwirkenden Elektronengases G .

Allerdings hat die so berechnete Matrix $\widehat{G}(\mathbf{k}, \omega)$ den Schönheitsfehler, daß sie immer noch auf der *LDA*-Basis beruht. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie es zumindest in guter Näherung möglich ist, diese Matrix in ihre *Eigendarstellung* überzuführen.

Dazu ist es natürlich als erstes erforderlich, die aus den Komponenten (3.73) bestehende Matrix \widehat{G} zu diagonalisieren.

Der erste Schritt in dieser Richtung ist i.a. wieder eine Linearisierung der Matrix bezüglich ω , wie sie in diesem Skriptum bereits ausführlich erläutert wurde (s. S. 134f), d.h. man ersetzt die Matrixelemente (3.73) näherungsweise durch die Diagonalelemente

$$M_{n,n}(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} + Z_{n,\mathbf{k}} \langle n, \mathbf{k} | \widetilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | n, \mathbf{k} \rangle - \omega \quad (3.74)$$

und - unter Verwendung von Glg. (3.55) - durch die Nicht-Diagonalelemente

$$M_{n,n'} \approx \frac{1}{2} Z_{n,\mathbf{k}} \left\{ \langle n\mathbf{k} | \Re \Sigma_{xc} \left(\frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | n'\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \Re \Sigma_{xc} \left(\frac{\epsilon_{n'\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | n'\mathbf{k} \rangle \right\}. \quad (3.75)$$

Die Matrix \widehat{M} ist mit Sicherheit nicht hermitesch, d.h. die Diagonalisierung erfolgt durch keine *unitäre* Transformationsmatrix²⁰, sondern hat die allgemeinere Form

$$\widehat{U}^{-1} \widehat{M} \widehat{U} = \widehat{D}. \quad (3.76)$$

Die Spalten der Transformationsmatrix \widehat{U} nennt man die "rechten Eigenvektoren" $\mathbf{x}_i^{(r)}$, und die Zeilen ihrer Inversen \widehat{U}^{-1} heißen die "linken Eigenvektoren" $\mathbf{x}_j^{(l)}$. Man kann zeigen, daß diese beiden Sätze von Eigenvektoren zueinander orthonormal sind, d.h. daß

$$\mathbf{x}_i^{(r)} \cdot \mathbf{x}_j^{(l)} = \delta_{i,j} \quad (3.77)$$

gilt. Aus Glg. (3.76) folgt sofort

$$\widehat{M} = \widehat{U} \widehat{D} \widehat{U}^{-1}$$

bzw. mit Glg. (3.71)

$$\widehat{G} = -\widehat{M}^{-1} = -\widehat{U} \widehat{D}^{-1} \widehat{U}^{-1}. \quad (3.78)$$

Die Eigenwerte der Matrizen \widehat{M} und \widehat{D} sind die (komplexwertigen) Quasiteilchen-Energien, d.h., \widehat{D} besteht aus den Diagonalelementen

$$d_{mm} = \frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}}{\hbar} - \omega,$$

und die entsprechenden Diagonalelemente der inversen Matrix \widehat{D}^{-1} lauten

$$(d^{-1})_{mm} = \frac{1}{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}/\hbar - \omega}. \quad (3.79)$$

Die Komponentendarstellung der Matrix-Gleichung (3.78) lautet

$$G_{n,n'}(\mathbf{k}, \omega) = - \sum_m \sum_{m'} u_{nm} (d^{-1})_{mm'} (u^{-1})_{m'n'} = \sum_m u_{nm} \frac{1}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}/\hbar} (u^{-1})_{mn'}. \quad (3.80)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Glg. (3.66) ein, ergibt sich

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n'\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) \sum_m \frac{u_{nm} (u^{-1})_{mn'}}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}/\hbar}$$

bzw.

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \frac{\left(\sum_n u_{nm} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \right) \left(\sum_{n'} (u^{-1})_{mn'} \psi_{n'\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) \right)}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}/\hbar} \quad (3.81)$$

²⁰Sie erinnern sich: eine komplexwertige Matrix \widehat{A} ist unitär, wenn gilt: $\widehat{A}^\dagger = \widehat{A}^{-1}$.

mit den wie folgt definierten "rechten" und "linken" *quasiparticle eigenfunctions*

$$\psi_{m\mathbf{k}}^{QP(r)}(\mathbf{r}) \equiv \sum_n u_{nm} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r})$$

und

$$\psi_{m\mathbf{k}}^{QP(l)}(\mathbf{r}) \equiv \sum_n (u^{-1})_{mn} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}).$$

Aus diesen Gleichungen folgt für die Greenfunktion des wechselwirkenden Elektronengases (im Orts-Frequenzraum) der Ausdruck

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{m\mathbf{k}}^{QP(r)}(\mathbf{r}_1) \psi_{m\mathbf{k}}^{QP(l)}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP}/\hbar}. \quad (3.82)$$

Somit ist auch die Konsequenz einer Vernachlässigung der Nicht-Diagonalelemente der Matrix \widehat{M} (3.75) klar: \widehat{M} ist in diesem Fall eine Diagonalmatrix mit den Energieeigenwerten

$$\omega = \frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} + Z_{m\mathbf{k}} \langle m\mathbf{k} | \widetilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle,$$

und es gibt in diesem Fall keine Änderung des Basissystems, sodaß die entsprechende *Näherung* für die wechselwirkende Greenfunktion

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \approx \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{m\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar - Z_{m\mathbf{k}} \langle m\mathbf{k} | \widetilde{\Sigma} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle} \quad (3.83)$$

lautet. Diese Näherung ist umso besser, je geringer die Unterschiede zwischen den LDA- und den QP-Wellenfunktionen für ein bestimmtes Material sind. Wie bereits auf der Seite 121 dieses Skriptums erwähnt, sind diese Differenzen bei vielen Halbleitern und Isolatoren in der Tat sehr klein, sodaß die Näherung (3.83) oft gerechtfertigt ist. Dennoch sollte man sich bei jedem Material, das man gerade bearbeitet, von der Gültigkeit der *Hybertsen-Louie'schen Aussage*

$$\psi_{m\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r}) \approx \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (3.84)$$

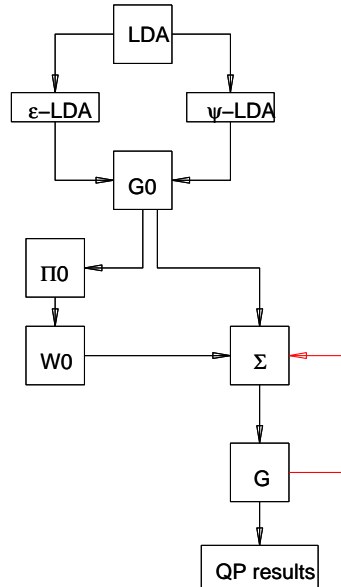
überzeugen.

- *Nach Abschluß der G0W0-Rechnung hat man also Näherungswerte für die (komplexwertigen) Quasiteilchen-Energien (Anregungsenergien und Lebensdauern) und gemäß Glg. (3.82) [oder - etwas anspruchloser - gemäß Glg. (3.83)] eine gegenüber der LDA verbesserte Einteilchen-Greenfunktion zur Verfügung.*
- *Zumindest im Prinzip²¹ kann man nun die Quasiteilchen-Rechnung in Richtung eines selbstkonsistenten GW- oder GW-Prozesses fortführen.*

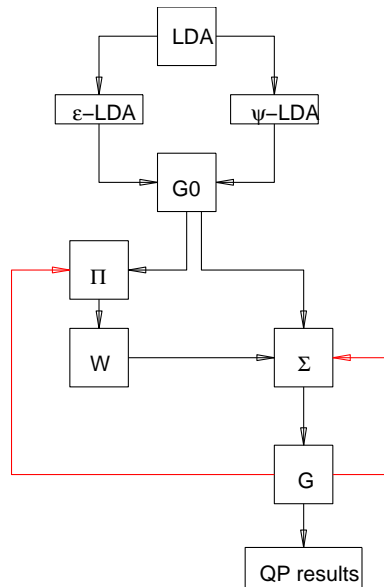
²¹... wenn es die zur Verfügung stehenden Computer-Ressourcen zulassen ...

Als Zusammenfassung meiner Ausführungen über die GW-Methode(n) möchte ich diese Lehrveranstaltung mit drei Diagrammen abschließen, die noch einmal in schematischer Form die Rechenprozesse GW0 und GW einander gegenüberstellen. Die G0W0-Rechnung entspricht den folgenden Diagrammen, wenn man die rot-markierten Zusätze weglässt:

SCHEMA EINER G0W0 - RECHNUNG



SCHEMA EINER GW - RECHNUNG



Bibliography

- [1] E. Schachinger, Skriptum *Greensche Funktionen in der Festkörperphysik*, 1990.
- [2] S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland Publishing Comp. Amsterdam, London 1970.
- [3] S. Raimes, *Many-Electron Energy*, North-Holland Publishing Comp. Amsterdam, London 1972.
- [4] R.D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, McGraw-Hill Int. Book Comp. New York 1976.
- [5] A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Int. Book Comp. New York 1971.
- [6] E.K.U. Gross und E. Runge, *Vielteilchentheorie*, Teubner Studienbücher Stuttgart 1986.
- [7] W. Nolting, *Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*, Vieweg-Verlag Braunschweig, 1997.
- [8] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin 1976.
- [9] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, W.A. Benjamin Inc. New York 1964.
- [10] W.A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publications, New York 1979.
- [11] P. Ziesche und G. Lehmann (eds.), *Elektronentheorie der Metalle*, Springer Verlag Berlin 1983.
- [12] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag Berlin 1990.

Contents

1	Physik eines Elektrons im homogenen Elektronengas	3
1.1	Einführung	3
1.2	Der Elektronen-Propagator	4
1.2.1	Die wechselwirkungsfreie Greenfunktion	6
1.3	Die Greenfunktion des wechselwirkenden Elektronengases; die Selbstenergie	10
1.3.1	Graphen nullter und erster Ordnung	13
1.4	Physikalische Aussagen aus der Greenfunktion. Das Quasiteilchen-Konzept	17
1.5	Beyond Hartree-Fock. Das effektive Wechselwirkungspotential	20
1.6	Auswertung und Interpretation der dielektrischen Funktion in der RPA-Näherung	24
1.6.1	Eigenschaften der Dielektrizitätsfunktion in der RPA-Näherung	26
1.7	Zeitgeordnete und retardierte Responsefunktionen	42
1.8	Die Bedeutung der Gleichung (1.78) für die Anwendung	45
1.8.1	Eigenschaften der Funktion $\Im(1/\kappa)$ in der RPA	46
1.8.2	Berechnung der Impulsdichte in Jellium	47
1.8.3	Die RPA-Selbstenergie in Jellium	53
1.8.4	Impulsdichte und Selbstenergie	58
2	Zusammenhänge	67
2.1	Eine Neuformulierung des Zweiteilchen-Operators	67
2.2	Das Pauli-Hellmann-Feynman-Theorem	70
2.3	Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion	71
2.3.1	Strukturfaktor und Paarkorrelations-Funktion in der RP-Näherung	74
2.3.2	Summenregeln für die dielektrische Funktion	78
2.4	Vergleich Experiment - Theorie	80
2.5	Vergleich für einfache Metalle	83
2.6	Beyond RPA by introducing a local-field factor	87
2.7	Die GW-Näherung	95
2.7.1	Anmerkungen zum Thema: Vertex-Korrekturen	107
3	Physik des inhomogenen Elektronengases	111
3.1	Einführung	111
3.2	Nicht-wechselwirkende Greenfunktionen im inhomogenen Elektronengas	112

3.3	Die Hedin-Gleichungen für das räumlich inhomogene Elektronengas	125
3.4	Die Durchführung einer GW-Rechnung	127
3.4.1	Start der GW-Rechnung	127
3.4.2	Response functions im inhomogenen Elektronengas . . .	128
3.4.3	Die Polarisationsmatrix nullter Ordnung in der GWA .	130
3.4.4	Die Selbstenergiefunktion Σ^{G0W0} und die Bestimmung der Quasiteilchen-Energien	131
3.4.5	Die Auswertung der Σ -Matrixelemente	136
3.5	Parameterstudien für den G0W0-Prozess	138
3.5.1	Vorbemerkungen	138
3.5.2	Summation über Bandindizes	138
3.5.3	Einfluß weiterer Details bei der QP-Berechnung	142
3.5.4	Die Darstellung der Basisfunktionen	149
3.5.5	Die Greenfunktion der wechselwirkenden Elektronen . .	151