

Chapter 3

Physik des inhomogenen Elektronengases

3.1 Einführung

In den bisherigen Kapiteln wurde (fast) ausschließlich die Physik des *homogenen* Elektronengases behandelt, wobei der Einfluß eines (positiven) Ladungshintergrundes nur sehr grob berücksichtigt wurde (*jellium* Näherung). Im folgenden wird untersucht, inwiefern die für das homogene Elektronengas entwickelten Strategien auch auf ein *räumlich inhomogenes* Elektronengas angewendet werden können.

Man spricht von einem inhomogenen Elektronengas, wenn die Elektronen nicht nur untereinander wechselwirken, sondern zusätzlich noch einem externen Potential

$$v(\mathbf{r})$$

unterworfen sind. Viele der nun folgenden Aussagen gelten für beliebige externe Potentiale; häufig wird jedoch eine Spezialisierung auf *gitterperiodische* Potentiale vollzogen werden:

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}),$$

wobei \mathbf{R} ein beliebiger realer Gittervektor ist.

Wie man im folgenden sehen wird, verliert die Elektronentheorie bei Auftreten eines externen Potentials ihren *streng nicht-lokalen* Charakter, was zu einer beträchtlichen Steigerung der Komplexität der erhaltenen Ausdrücke führt.

Non-local sind Wechselwirkungen dann, wenn sie ausschließlich von der Relativkoordinate der beteiligten Teilchen abhängen [s. Abb.3.1 (a)]; dies ist natürlich beim Einfluß eines externen Potentials nicht mehr der Fall [s. Abb.3.1 (b)].

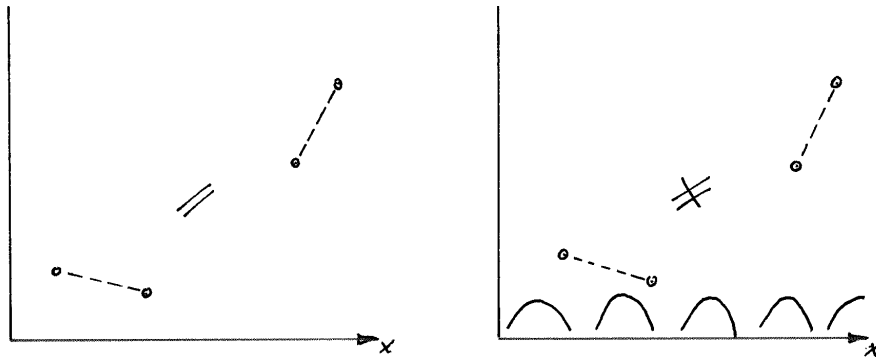


Figure 3.1: Zur Bezeichnung: (a) *non-local* und (b) *local interaction*.

3.2 Nicht-wechselwirkende Greenfunktionen im inhomogenen Elektronengas

Es ist eine naheliegende Idee, das externe Potential theoretisch genauso zu behandeln wie man das Wechselwirkungspotential im *jellium* behandelt hat, nämlich durch Störungsentwicklung der Greenfunktion nach der *freien* Greenfunktion [vgl. (1.16)]

$$G_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^{0*}(\mathbf{r}') \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon_F^0)}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F^0 - \epsilon_{\mathbf{k}}^0)}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 - i\eta} \right\} \quad (3.1)$$

mit

$$\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = \hbar\omega_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{sowie} \quad \epsilon_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Im Fall des *jellium* war die Störung nur durch die Coulomb'sche Elektron-Elektron-Wechselwirkung gegeben:

$$\circ \text{-----} \circ \quad ,$$

für das *inhomogene* Elektronengas kommt noch der Störfaktor "externes Potential" dazu, das diagrammatisch durch

$$\circ \text{-----} \text{X}$$

charakterisiert ist.

Die Störungsentwicklung der wechselwirkenden Greenfunktion hat daher die Form

Beim *jellium* kompensieren die "externes-Potential-Terme" exakt die *tadpole terms*; dies ist im Fall eines *nicht-trivialen* externen Potentials nicht mehr der Fall.

Wir wollen nun die Störungsentwicklung von G ausschließlich nach dem externen Potential untersuchen, also ohne die e^-e^- -Wechselwirkung. Man nennt diese Approximation ein *Independent Particle Model (IPM)*. Die Entwicklung (3.2) reduziert sich unter diesen Umständen zu

bzw. in formelmäßiger Drstellung zu

$$G_{\alpha\beta}^{IPM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \frac{e}{\hbar} \sum_{\gamma} \int d^3x v(\mathbf{x}) G_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}, \mathbf{x}; \omega) G_{\gamma\beta}^{IPM}(\mathbf{x}, \mathbf{r}'; \omega). \quad (3.3)$$

Für die folgende Demonstration habe ich (3.3) für das Kristallpotential von Lithiummetall ausgewertet und die erhaltene Greenfunktion verwendet, um die entsprechende Impulsdichte $n(\mathbf{p})$ gemäß der Gleichung vor (1.89) zu berechnen¹.

Dieses Ergebnis, das in der Abb. 3.2 zu sehen ist, sieht auf dem ersten Blick sehr vernünftig aus, insbesondere wenn man es mit dem Resultat einer Bandstrukturrechnung vergleicht. Auch die Interpretation ist klar: es kommt durch das externe (im konkreten Fall gitterperiodische Kristallpotential) zu Streuprozessen, wodurch Elektronen aus dem gefüllten Fermisee

¹Die ausführliche Darstellung dieser Rechnung finden Sie in H. Sormann, Habilitationsschrift, TU Graz (1987), S. 135ff.

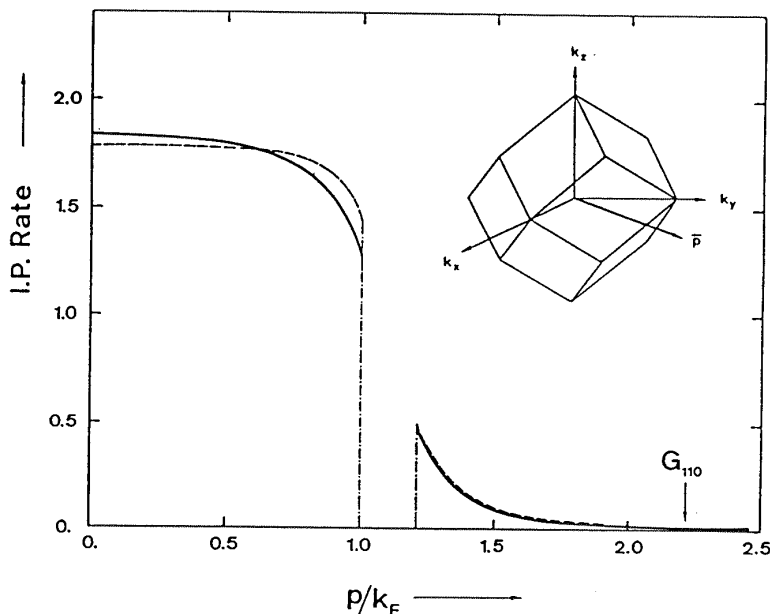


Figure 3.2: Impulsdichte der Valenzelektronen in Lithium in der [100]-Richtung nach dem IPM. Durchgezogene Linie: Greenfunktionsmethode, gestrichelte Linie: OPW-Bandstrukturrechnung.

hinausgestreut werden. Dies hat zur Folge, daß Elektronen in der *high-momentum region* auftreten, d. h. Impulse jenseits des Fermi-Impulses haben. Dementsprechend reduziert sich natürlich die Impulsdichte im Inneren des Fermibereichs.

So gesehen, hat das Ergebnis aus Abb. 3.2 große Ähnlichkeit mit den Resultaten, die in den Abb. 1.6 und 1.7 dieses Skriptums dargestellt sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß die gestreuten Elektronen impulsmäßig nicht unmittelbar hinter der Fermikante anschließen, sondern erst nach einer "impulsdichte-freien" Zone. Dieses Faktum kann man wie folgt erklären: man kann zeigen, daß bei der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitterpotential nur Impuls-Transfers stattfinden können, die den reziproken Gittervektoren des Kristalls entsprechen. D.h., wie in der Abb. 3.3 demonstriert wird: wenn – wie es z. B. für die 2s-Valenzelektronen des Lithium zutrifft – die Valenzzustände in der Brillouinzone nur teilweise besetzt sind, liegen die Impulse der Streuzustände auf Grund der Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur in den entsprechenden Bereichen aller benachbarten Brillouinzone. Auf diese Weise entstehen um den zentralen Impulsbereich (der *central momentum region*) sogenannte "Umklapp-Bereiche" (*Umklapp regions*). Daß diese Umklapp-Bereiche keineswegs eine Fiktion der Theoretiker sind, sondern durchaus real, zeigen die Ergebnisse von Experimenten, mit welchen man die Impulsverteilungen messen kann. Die Abb. 3.4 zeigt z. B. die mittels der Zweidimensionalen Positronen-Winkelkorrelationstechnik (2D-ACAR) gemessene Impulsverteilung der Elektronen in Aluminium in Vergleich mit dem theoretischen Ergebnis.

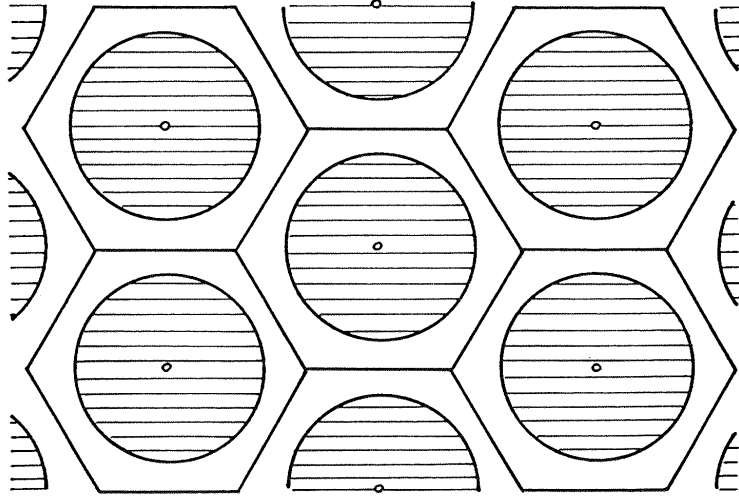


Figure 3.3: Schematische Darstellung der okkupierten Impulsbereiche eines monovalenten Metalls.

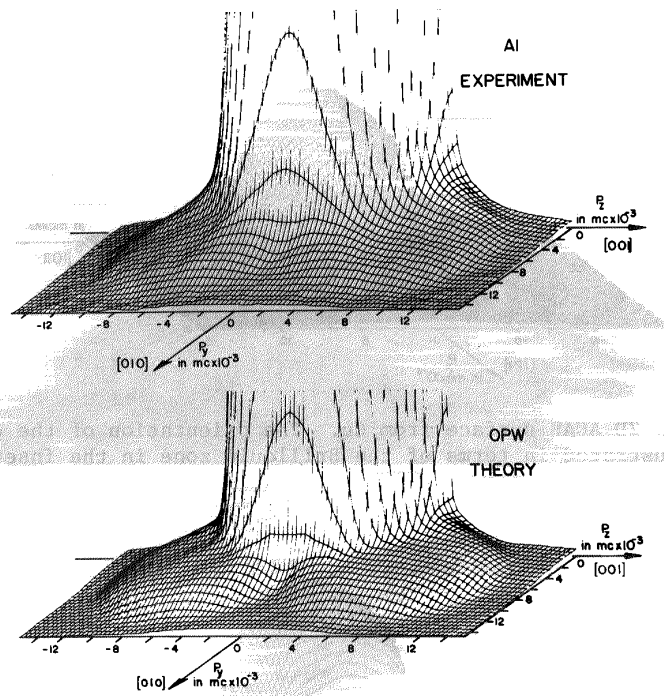


Figure 3.4: High-momentum region of the experimental 2D-ACAR surface compared with the OPW computation. S. Berko, *Proc. of the fifth international conference on positron annihilation*, Japan, 1979, p. 73.

Es folgt nun die Diskussion eines sehr wichtigen Punktes!

Wie Sie wissen, besteht ein wesentlicher Effekt eines externen, gitterperiodischen Potentials nicht nur darin, daß es Einfluß auf die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen im Fermisee nimmt, sondern auch darin, daß die Grenze dieses Fermisees, also die *Fermifläche*, verändert wird: aus dem streng kugelsymmetrischen Fermibereich im *jellium*² wird ein räumlich mehr oder minder kompliziertes Gebilde.

Genau hier liegt eine entscheidende Schwachstelle der gerade beschriebenen Störungsentwicklung, denn die nicht-wechselwirkenden Greenfunktionen, die den Funktionenraum dieser Entwicklung bilden, enthalten explizite die Kugelsymmetrie der Fermifläche. Das bedeutet: das verwendete Basissystem stammt aus dem Hilbertraum "kugelförmiger Fermibereich"; dies hat zur Folge, daß *keine wie immer geartete Entwicklung, die auf diesen Basisfunktionen beruht, von dieser Kugelform des Fermibereichs wekommt*.

Die Konsequenz dieser Erkenntnis ist die folgende: man muß von einer Greenfunktionen-Basis ausgehen, welche die "richtige" Form der Fermifläche bereits enthält.

Die Form der Fermifläche ist eine Grundzustandseigenschaft des Festkörpers, d.h. sie sollte aus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhältlich sein. Üblicherweise berechnet man die Fermifläche aus der Dispersionsrelation $\epsilon(\mathbf{k})$, die sich aus der elektronischen Bandstruktur ergibt, d.h., durch Lösung der entsprechenden *Kohn-Sham-Einteilchengleichungen*. Da deren Eigenenergien $\epsilon_{\mathbf{k}}$ alle Informationen über die Fermifläche enthalten, liegt es nahe, diese $\epsilon_{\mathbf{k}}$ und die entsprechenden Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}$ als Basis der Greenfunktionen (3.1) zu nehmen.

Daß diese Vorgangsweise vernünftig ist, soll Ihnen nun demonstriert werden. Zu diesem Zweck soll angenommen werden, daß die Hartree-Fock-Näherung (HF) die Fermifläche eines Festkörpers exakt zu beschreiben imstande ist. Die entsprechende Einteilchen-Gleichung hat (vgl. TF, Kap. 10) die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}) - \int d^3r' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\mathbf{k}'}^{occ} \psi_{\mathbf{k}'}^{HF}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^{HF*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}') = \epsilon_{\mathbf{k}}^{HF} \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Die Gesamtheit der $\psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r})$ und $\epsilon_{\mathbf{k}}^{HF}$ enthält alle *Informationen über das inhomogene Elektronengas in der Hartree-Fock-Näherung*. Die entsprechende Einteilchen-Greenfunktion wird also gemäß Glg. (3.1) die Form

$$G_{\alpha\beta}^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}^{HF}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^{HF*}(\mathbf{r}') \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{\mathbf{k}'}^{HF} - \epsilon_F^{HF})}{\omega - \omega_{\mathbf{k}'}^{HF} + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F^{HF} - \epsilon_{\mathbf{k}'}^{HF})}{\omega - \omega_{\mathbf{k}'}^{HF} - i\eta} \right\} \quad (3.5)$$

haben.

²Diese Kugelform des Fermibereichs ist unabhängig davon, ob die Elektronen im *jellium* untereinander wechselwirken oder nicht!

Wie lautet nun die Selbstenergie für die Austausch-Wechselwirkung? Gemäß der Diskussion im Abschnitt 1.3 dieses Skriptums entspricht diese dem Ausdruck³

$$\Sigma_x^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{i}{\hbar} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega\eta} G^{HF}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega).$$

Setzt man in diese Formel in Glg. (3.5) ein, ergibt sich

$$\hbar \Sigma_x^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\mathbf{k}'}^{occ} \psi_{\mathbf{k}'}^{HF}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^{*HF}(\mathbf{r}'). \quad (3.6)$$

Der Vergleich von (3.6) mit (3.4) zeigt sofort, daß die Hartree-Fock-Gleichung auch so geschrieben werden kann:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \hbar \Sigma_x^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}') = \epsilon_{\mathbf{k}}^{HF} \psi_{\mathbf{k}}^{HF}(\mathbf{r}).$$

Geht man über die Hartree-Fock-Näherung hinaus und schließt auch (dynamische) Korrelationseffekte in die Theorie mit ein, so führt das zur allgemeinen (frequenzabhängigen) Selbstenergiefunktion

$$\Sigma_{xc}^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega).$$

Eine Verallgemeinerung der Hartree-Fock'schen Einteilchengleichung ... *for very general reasons* ... führt demnach zu der folgenden Integrodifferentialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \hbar \Sigma_{xc}^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Diese Gleichung wird als *quasiparticle equation* bezeichnet. Ihr gegenüber steht die auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und den Kohn-Sham (KS)-Gleichungen basierenden Lokalen-Dichte-Näherung (LDA)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}^{LDA}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}^{LDA} \psi_{\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Man kann sich durch Einsetzen sofort überzeugen, daß der Übergang von Glg. (3.7) zu Glg. (3.8) durch die folgende Approximation der Selbstenergiefunktion erfolgt:

$$\hbar \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.9)$$

Die hier auftretende Funktion $v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}')$ soll (approximativ) den gesamten Austausch-Korrelations-Anteil der potentiellen Energie des Elektrons im inhomogenen Fermigas beschreiben. Nach einer Idee von Slater (1951) bzw.

³Beachten Sie für die folgenden Gleichungen, daß die Funktion $\hbar \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ die Dimension *Energie/Volumen* hat.

einer auf der DFT beruhenden Ableitung von Kohn, Sham und Gaspar und anderen Autoren wird diese potentielle Energie als proportional zur dritten Wurzel der am Aufpunkt \mathbf{r}' herrschenden *lokalen* Elektronendichte angenommen:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}') \propto [n_e(\mathbf{r}')]^{1/3} .$$

Aus Glg. (3.9) geht unmittelbar hervor, daß es sich dabei um eine recht grobe Annäherung an die "wirkliche" Selbstenergie handelt: es werden alle nicht-lokalen und alle dynamischen Anteile von $\hbar\Sigma$ vernachlässigt, ebenso wie die Imaginäranteile dieser Funktion.

Zum Unterschied von den auf den Ergebnissen der LDA basierenden Bandstrukturrechnungen sollte die Quasiteilchen-Gleichung (3.7) nicht nur den *Grundzustand*, sondern auch die *Anregungszustände* der Elektronen im kristallinen Festkörper realistisch beschreiben können.

Allerdings gibt es bei der konkreten Auswertung der Quasiteilchen-Gleichung (3.7) eine Reihe von Schwierigkeiten:

- Die Selbstenergie ist *nicht-lokal*, d.h. (3.7) stellt eine Integrodifferentialgleichung dar.
- Die Selbstenergie ist i. a. energieabhängig, d.h., die Glg. (3.7) muß in zwei Richtungen selbstkonsistent gelöst werden, nämlich bzgl. $\psi_{\mathbf{k}}$ und bzgl. $\epsilon_{\mathbf{k}}$.
- Der Selbstenergie-Operator ist nicht notwendig hermitesch; dementsprechend sind die erhaltenen Eigenwerte i.a. komplexwertig, wobei der Realteil die Energie der angeregten Quasizustände und der Imaginärteil die Lebensdauer dieser Zustände beschreibt.

Bevor ich nun näher auf die konkrete Auswertung der Quasiteilchen-Gleichung eingehe, soll noch kurz erläutert werden, woher die Motivation der Festkörperphysiker kam, in ihren Berechnungen *beyond the LDA* zu gehen.

Man kann nicht oft genug betonen, daß die Bandstrukturrechnungen, die auf dem theoretischen Fundament der Dichtefunktional-Theorie DFT⁴ basieren, eine außerordentliche *Erfolgsstory* in der Geschichte der Theoretischen Festkörperphysik darstellen. Dennoch wurde es in den Siebziger- und Achzigerjahren des 20. Jahrhunderts immer mehr klar, daß diese Methode, insbesondere in der Form der LDA für das *exchange-correlation potential*, ihre Grenzen hat. Als Grundzustandstheorie kann die DFT Eigenschaften des angeregten Elektronengases nur unvollkommen beschreiben. Dieses Problem wurde besonders erkennbar durch die *sehr großen Differenzen*, die bei einer experimentellen und theoretischen DFT-LDA-Bestimmung der Bandlücken in Halbleitern und Isolatoren auftreten. Eine Zusammenfassung dieser Situation finden Sie in der Abb. 3.5.

⁴P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

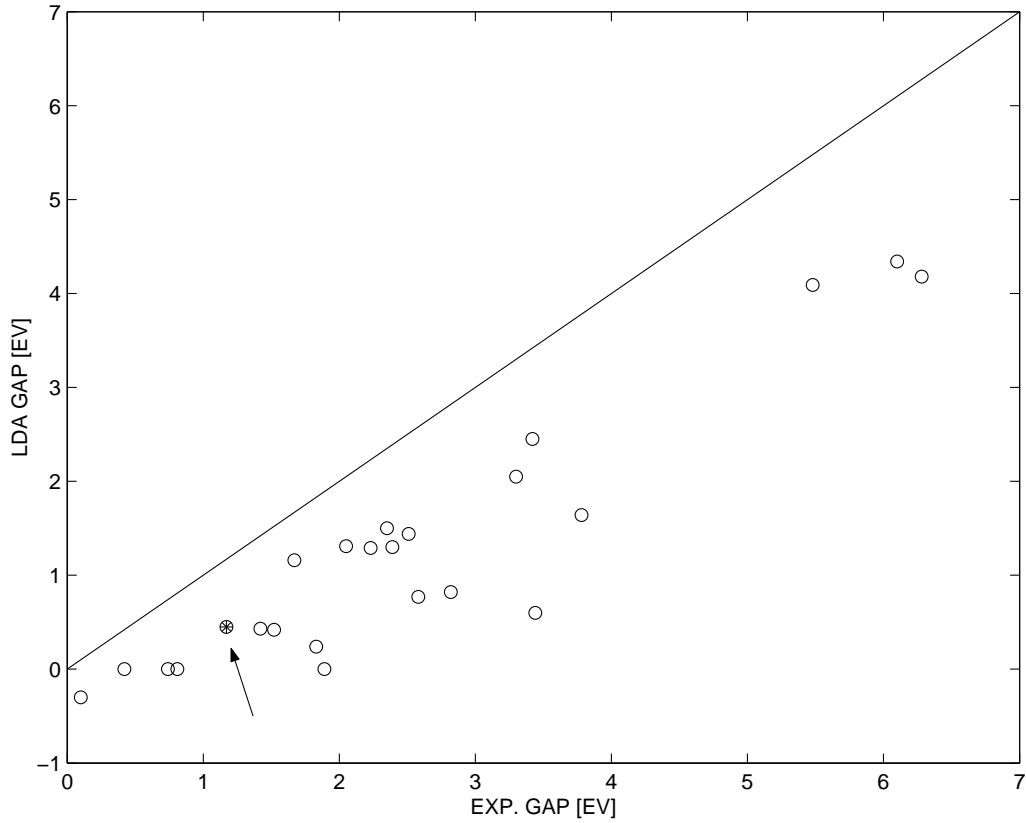


Figure 3.5: Vergleich theoretischer LDA-Bandlücken mit experimentellen Werten für Halbleiter der Gruppen IV, III-V und II-VI. Daten aus: K.A. Johnson and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. **58**, 15548 (1998). Der Pfeil deutet auf das Ergebnis für Silizium.

Nun zurück zur Auswertung der *quasiparticle equation* (3.7):

Als ersten Schritt für eine (approximative) Berechnung der *quasiparticle energies* werden die beiden Eigenwertgleichungen (3.7) und (3.8) formal ausintegriert:

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} = \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \\ & + \int \int d^3r d^3r' \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hbar \mathfrak{R} \Sigma_{xc}^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}}{\hbar}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} = \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) + \\ & + \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Ersetzt man nun im Sinne eines Störungsansatzes erster Ordnung die unbekanntenen Quasiteilchen-Funktionen in der ersten der obigen Gleichungen durch die bekannten LDA-Wellenfunktionen, so ergibt sich durch Subtraktion dieser Gleichungen unmittelbar

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} &\approx \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} + \\ &+ \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) \left\{ \int d^3r' \hbar \Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP}}{\hbar}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Man kann dieses Ergebnis als die Quasiteilchen-Korrektur erster Ordnung der elektronischen LDA-Energieniveaus auffassen. Bevor man nun die Rechnung im Sinne störungstheoretischer Korrekturen höherer Ordnungen weiterführt, ist es wichtig zu untersuchen, wie gut die obige Näherung ist, d.h. wie realistisch es ist, die Quasiteilchen-Wellenfunktionen durch die LDA-Wellenfunktionen zu ersetzen.

Abgesehen von dieser Frage, gibt es noch eine Komplikation bei der Auswertung von Glg. (3.10), nämlich das Auftreten der QP-Energie im Frequenzargument der Selbstenergiefunktion. D.h., diese Gleichung muß iterativ gelöst werden.

In vielen praktischen Fällen reicht jedoch die folgende näherungsweise Auswertung: man entwickelt die Funktion $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ an der Stelle $\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar$ in eine Taylorreihe und bricht nach dem zweiten Glied dieser Reihe ab:

$$\Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx \Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar}) + \left(\omega - \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \omega} \Re \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right)_{\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}.$$

Setzt man diese Entwicklung in die Glg. (3.10) ein, erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} &\epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} = \\ &\int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) \left\{ \int d^3r' \hbar \Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \right\} \\ &+ (\epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}) < \frac{\partial}{\partial \omega} \Re \Sigma(\omega) >_{\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \end{aligned}$$

mit

$$< \frac{\partial}{\partial \omega} \Re \Sigma(\omega) >_{\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \equiv \int \int d^3r d^3r' \psi^{LDA}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \omega} \Re \Sigma(\omega)_{\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}').$$

Weiters ergibt sich

$$\begin{aligned} &(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}) \left[1 - < \frac{\partial}{\partial \omega} \Re \Sigma(\omega) >_{\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \right] = \\ &\int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) \left\{ \int d^3r' \hbar \Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned}$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist bereits im Kapitel 1 (für das homogene Elektronengas) vorgekommen: es handelt sich um den Kehrwert der sog. Renormalisierungskonstante $Z_{n\mathbf{k}}$, und das Ergebnis für die Quasiteilchen-Energie kann demnach auch wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} &\approx \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} + \\ &+ Z_{n\mathbf{k}} \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^{(LDA)*}(\mathbf{r}) \left\{ \int d^3r' \hbar \Re \Sigma^{pr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die entscheidende Grösse stellt also die Selbstenergiefunktion des Elektronengases dar. Diese wird im Folgenden (wie bereits im Kapitel 2.7) in der GW-Näherung dargestellt.

Zur Erinnerung: die GW-Formeln für das *homogene* Elektronengas lauten gemäss Glg. (2.64) wie folgt:

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{k}, \omega) &= G^0(\mathbf{k}, \omega) + G(\mathbf{k}, \omega) \Sigma^{pr}(\mathbf{k}, \omega) G^0(\mathbf{k}, \omega) \\
\Sigma^{pr}(\mathbf{k}, \omega) &\approx \frac{i}{\hbar(2\pi)^4} \int d^3q d\sigma G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \sigma) W(\mathbf{q}, \sigma) \\
W(\mathbf{q}, \omega) &= V(\mathbf{q}) + W(\mathbf{q}, \omega) \Pi^{pr}(\mathbf{q}, \omega) V(\mathbf{q}) \\
\Pi^{pr}(\mathbf{q}, \omega) &\approx -\frac{2i}{\hbar(2\pi)^4} \int d^3q_1 d\sigma G(\mathbf{q}_1, \sigma) G(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}, \sigma - \omega)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Ich will Ihnen nun - ohne weitere Rechnungen - die entsprechenden Gleichungen für das *räumlich inhomogene* Elektronengas angeben. Sie erkennen sofort die Analogie zu Glg. (2.64), nur dass in diesen Fall die Fourier-Transformation nur für den Zeit- in den Frequenzraum ($t - t' \rightarrow \omega$) durchgeführt werden kann, wohingegen diese Transformation vom Ortsraum in den Wellenzahlraum ($\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{k}$) unterbleiben muss:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) + \int d^3r d^3r' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \omega) \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega), \tag{3.13}$$

$$\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi\hbar} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega - \omega') W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega'), \tag{3.14}$$

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d^3r d^3r' v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) W(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega) \tag{3.15}$$

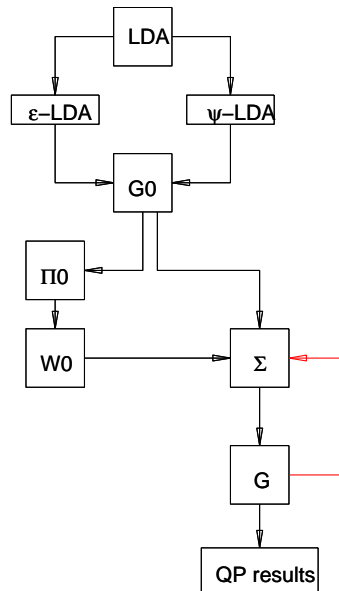
und

$$\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = -\frac{2i}{2\pi\hbar} \int d\omega' G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega') G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega' - \omega), \tag{3.16}$$

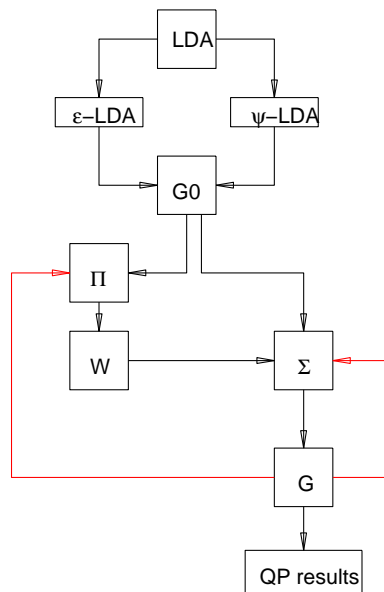
wobei G und G_0 die Greenfunktionen im wechselwirkenden sowie im nicht-wechselwirkenden Elektronengas bedeuten.

Im Kapitel 2 dieses Skriptums habe ich bereits von zwei Näherungsstufen der GW-Rechnung gesprochen, nämlich von der GW_0 - und der G_0W_0 -Rechnung. Die Unterschiede dieser drei Approximationsstufen sind aus den folgenden Schemata ersichtlich:

SCHEMA EINER GW₀ – RECHNUNG



SCHEMA EINER GW – RECHNUNG



Was nun die *state-of-the-art* betrifft, so werden bis heute für inhomogene Elektronengase (in kristallinen Metallen und Halbleitern) - bis auf wenige Ausnahmen - fast ausschliesslich G_0W_0 -Rechnungen durchgeführt, und nur von solchen Rechnungen soll im Folgenden die Rede sein:

Die weitreichendste Näherung der G_0W_0 -Rechnung besteht also darin, dass in der Gleichung (3.14) anstelle der *echten* Selbstenergie die Approximation

$$\Sigma_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi\hbar} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega - \omega') W_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega')$$

verwendet wird.

Eine weitere Näherung in (3.11) besteht darin, dass die gesamte Rechnung auf einer *LDA-Basis* beruht, *und nicht auf der - vorerst unbekanntem - QP-Basis!*

Die Frage nach der Qualität der Funktionen ψ^{LDA} stand bereits im Mittelpunkt einer der ersten erfolgreichen Arbeiten bzgl. einer Anwendung der GWA auf das Quasiteilchen-Problem von Elektronenzuständen in kristallinen Festkörpern, welche von Hybertsen und Louie 1985 veröffentlicht wurde.⁵

In diesem paper wird zum ersten Mal gezeigt, daß es mittels der Quasiteilchen-Theorie, also unter Berücksichtigung der Selbstenergie in der Bandstrukturrechnung, möglich ist, die Energiedifferenzen zwischen Elektronenzuständen (insbesondere die *energy gaps* zwischen den Valenz- und Leitungsbändern) in Halbleitern und Isolatoren viel realistischer zu beschreiben als mittels einer konventionellen LDA-Rechnung:

TABLE 1: Results of the present GWA work (Hybertsen and Louie, 1985) for the fundamental gap E_g of diamond, Si, Ge, and LiCl are compared to experiment and to the gap in the LDA eigenvalues. The results for Ge include relativistic effects. All energies in eV:

	LDA	GWA	Experiment
Diamond	3.9	5.6	5.48 (a)
Silicon	0.52	1.29	1.17 (a)
Germanium	< 0	0.75	0.744 (a)
LiCl	6.0	9.1	9.4 (b)

(a) Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, in Vol. III of Landolt-Boernstein (Springer, New York, 1982), pt. 17a.

(b) G. Baldini and B. Bosacchi, Phys. Status Solidi 38, 325 (1970).

Um nun wieder auf die Frage der Differenzen zwischen den ψ^{QP} und den ψ^{LDA} zurückzukommen: Hybertsen und Louie schreiben in ihrer oben erwähnten Arbeit:

We find a posteriori that the quasiparticle wave function is well represented by the LDA wave function ...

⁵M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).

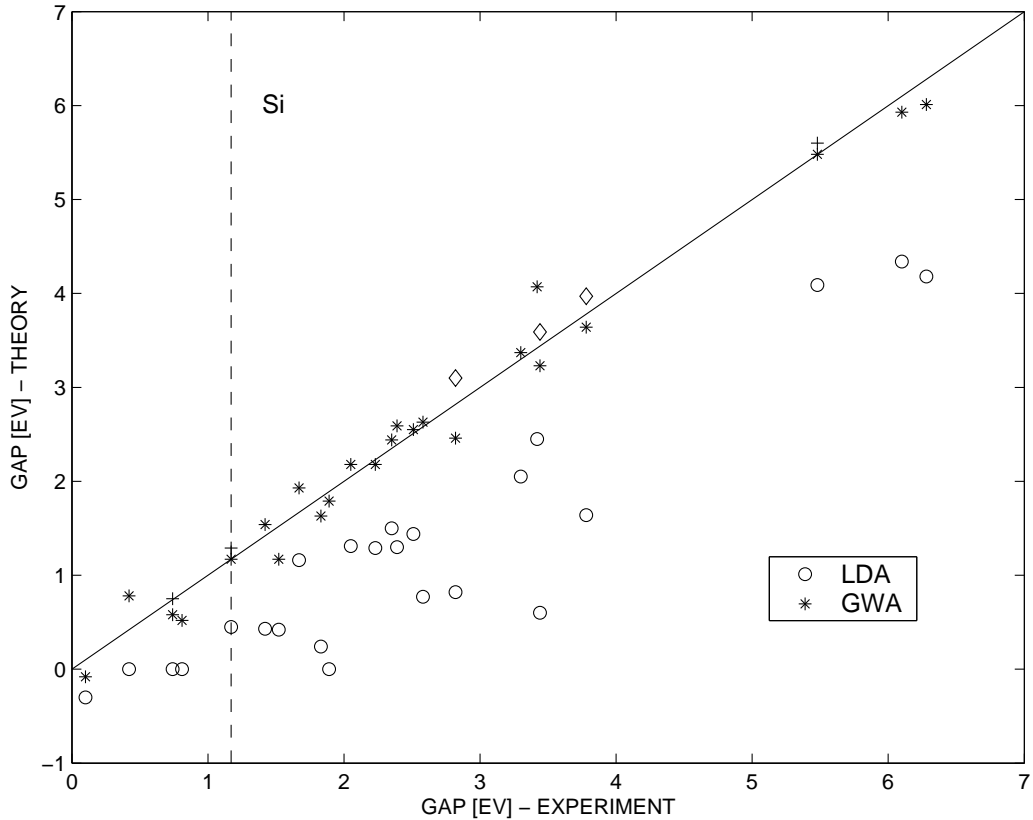


Figure 3.6: Vergleich theoretischer LDA-Bandlücken mit experimentellen Werten für Halbleiter der Gruppen IV, III-V und II-VI. Daten aus: K.A. Johnson and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. **58**, 15548 (1998).

Zusätzlich sind in diesem Diagramm noch enthalten:

(+) Werte für C, Si, Ge (Hybertsen and Louie, 1986)

(diamond) Werte für ZnO, ZnS, ZnSe (Oshikiri and Aryasetiawan, 1999).

und in einer weiteren Arbeit über diese Materialien ⁶ liest man:

We find that the resulting quasiparticle wave function has better than 99.9 % overlap with the corresponding one-particle wave function from the density-functional band-structure calculation.

Seit dieser Zeit, d.h. seit etwa 1990, sind Quasiparticle-Bandstrukturrechnungen mehr und mehr Standard geworden, insbesondere (aber keineswegs nur) in der Halbleiterphysik. Die Abbildung 3.6 zeigt in Vergleich mit Abb. 3.5 theoretische GWA-Ergebnisse an verschiedenen halbleitenden bzw. nicht-leitenden Materialien, und die Abb. 3.7 präsentiert einen Vergleich von Bandstrukturen an Ge, GaAs, Diamant und SiC, wie sie mittels der LDA bzw der GWA erhalten wurden.⁷

Selbstverständlich wurden auch die theoretisch ermittelten Bandstrukturen mit experimentellen Ergebnissen (häufig aus winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie) verglichen, und in vielen Fällen konnte die

⁶M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies*, Phys. Rev. **34**, 5390, 1986.

⁷M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).

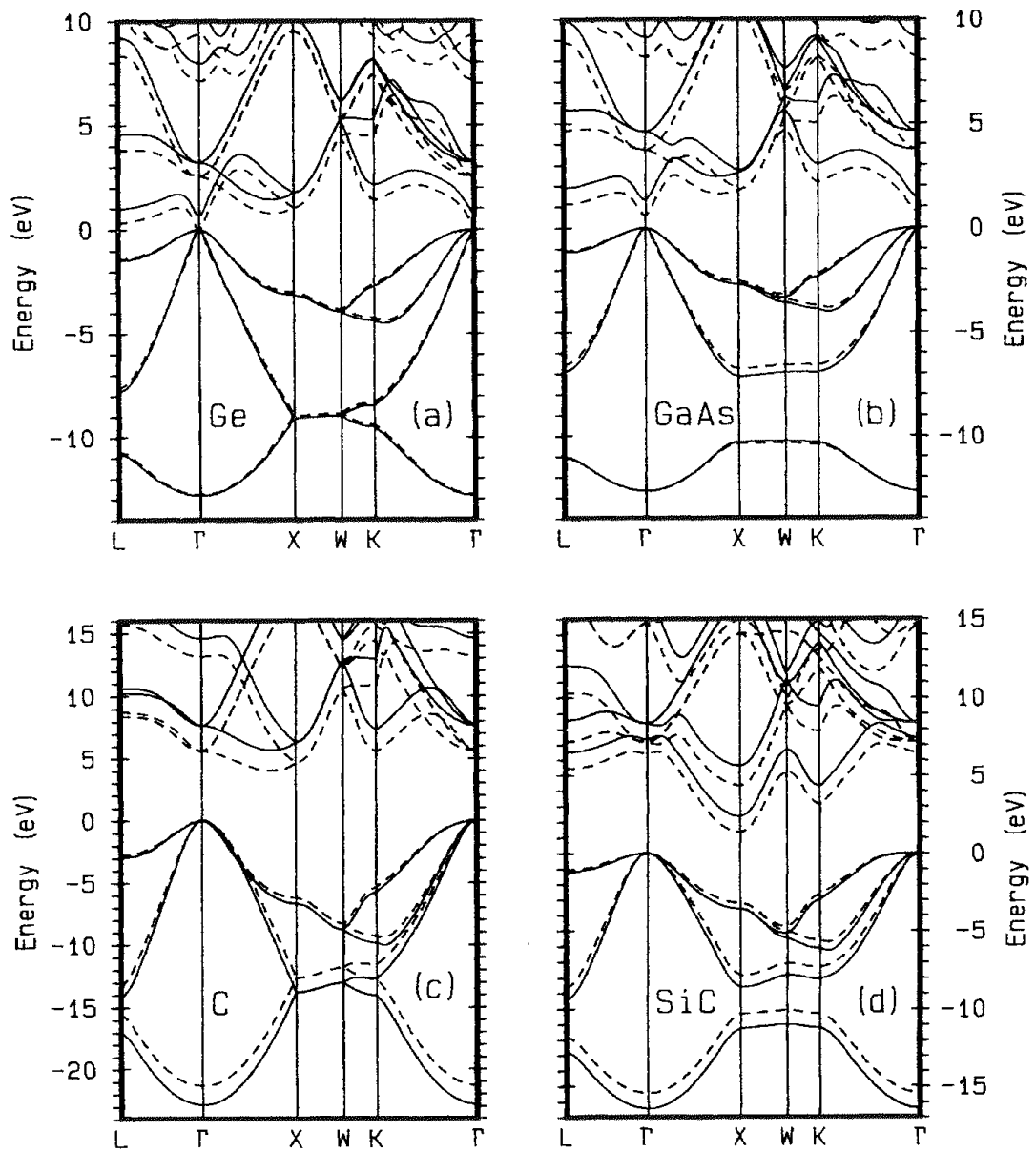


Figure 3.7: Berechnete Elektronen-Bandstrukturen für (a) Ge, (b) GaAs, (c) Diamant und (d) β -SiC (in eV).

(volle Linien) GWA, (strichlierte Linien) LDA.

Aus: M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).

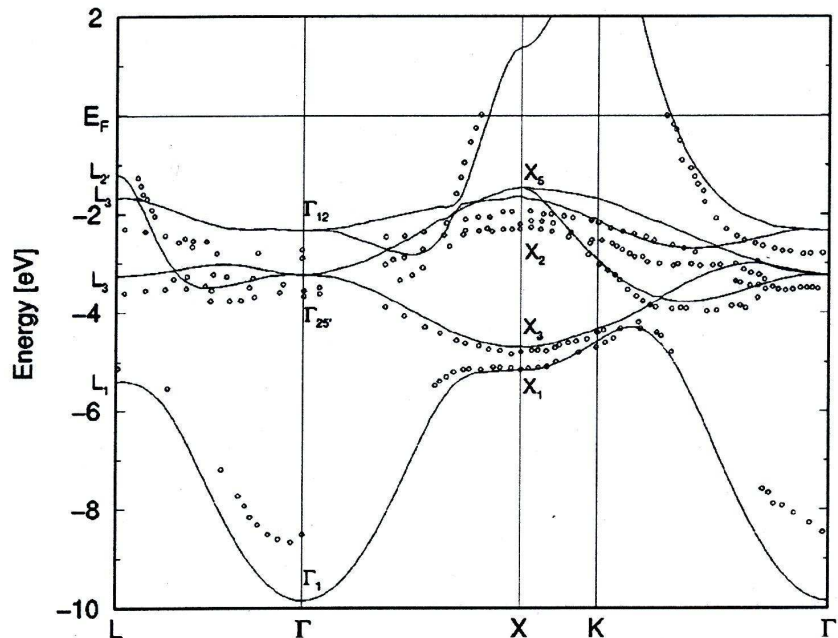


Figure 3.8: Bulk copper DFT-LDA band structure (solid line), compared with photoemission data (points).

Theory: Marini et al., Phys. Rev. B **64**, 195125 (2001),

experiment: Courths and Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984).

GWA überzeugen, wie in den Abbildungen 3.8 und 3.9 für metallisches Kupfer gezeigt wird. Ausgehend von einer DFT-LDA-Rechnung haben Marini, Onida und Del Sole⁸ die Ergebnisse einer GW-Bandstrukturrechnung für Cu publiziert. Die Abb. 3.9 zeigt die wichtigsten Ergebnisse: man sieht deutlich, daß sich die Grundstruktur der Bandstruktur nicht ändert, daß aber quantitativ die GW-Ergebnisse deutlich näher an den experimentellen (ARPES-)Werten liegen als die DFT-LDA-Energien.

Zum Abschluss dieses Kapitels möchte ich Ihnen eine Tabelle aus einem paper von Schilfgaarde, Kotani und Faleev (SKF)⁹ präsentieren, in welcher die sogenannten *fundamental gaps* (in eV) für eine Reihe von Halbleitern und Isolatoren enthalten sind:

Diese Tabelle 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. (3.11), 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,

⁸A. Marini, G. Onida, and R. Del Sole, Phys. Rev. Lett. **88**, 016403 (2002).

⁹M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. V. Faleev, Phys. Rev. **74**, 245125 (2006).

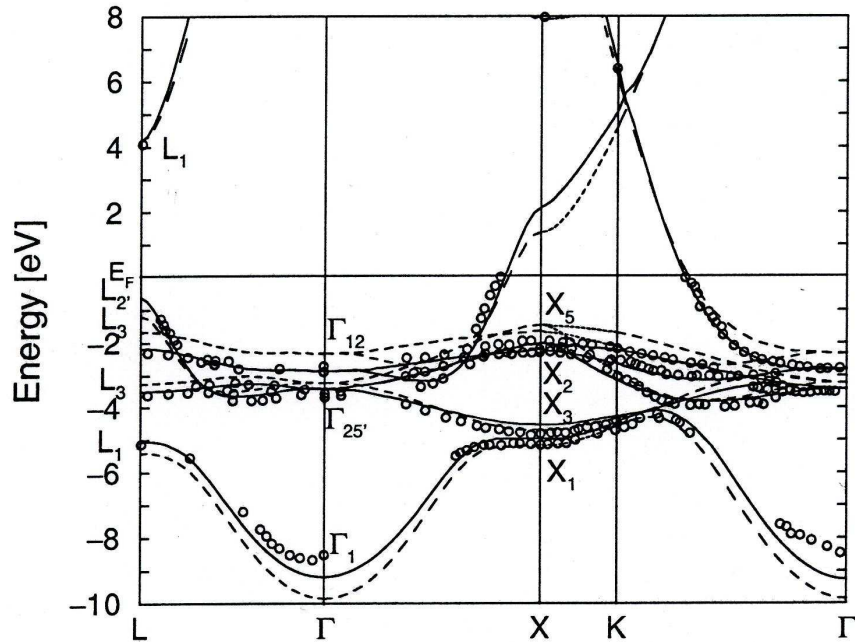


Figure 3.9: Solid line: GW results for the bulk copper band structure, compared with the DFT-LDA results (dashed line), and with experimental photoemission data.

Theory: Marini et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 016403 (2002),
 experiment: Courths and Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984).

zusätzlich sind aber die Nicht-Diagonalelemente 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.

	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. 3.10 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. 3.10).

Nun aber kommt eine durchaus überraschende Aussage: die blaue Kurve in der Abbildung ergibt sich durch eine numerische Auswertung der QP-Energiegleichung (3.11), *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.

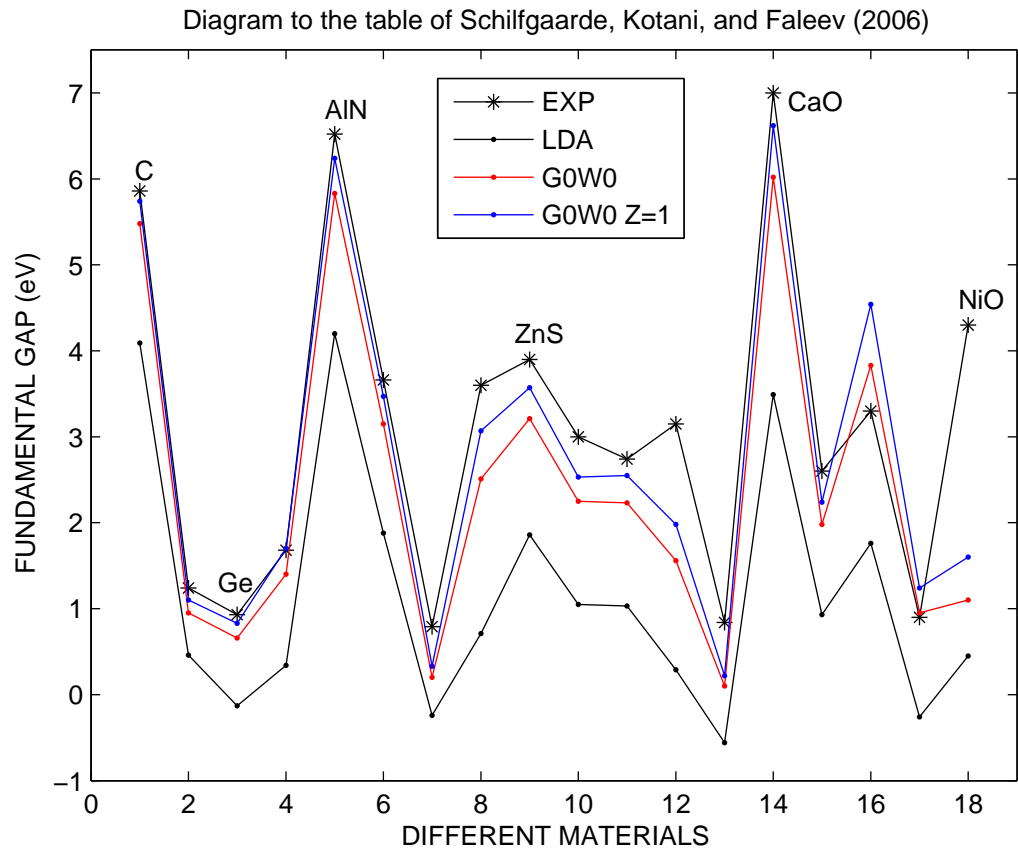


Figure 3.10: Grafische Darstellung der Tabellenwerte von S. 128. Die Diskussion darüber erfolgt im Text des Skriptums.

Quelle: M. van Schilfgaard, 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. 3.10 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.

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