

3.3 Die Hedin-Gleichungen für das räumlich inhomogene Elektronengas

Wie bereits in diesem Skriptum auf den Seiten 98ff für den Spezialfall des räumlich und zeitlich *homogenen* Elektronengases ausgeführt wurde, hat Lars Hedin schon 1965 ein System von gekoppelten Gleichungen erarbeitet, auf dem viele der heutigen *state-of-the-art*-Theorien für das wechselwirkende Elektronengas beruhen. Es handelt sich dabei um die wohlbekanntere *Dyson*-Gleichung⁹

$$G(12) = G_0(12) + \int d(34) G_0(13)\Sigma(34)G(42) \quad (3.12)$$

sowie um die eigentlichen Hedin-Gleichungen

$$\Sigma(12) = \frac{i}{\hbar} \int d(34) G(13)W(41)\Gamma(324), \quad (3.13)$$

$$W(12) = v(12) + \int d(34) v(13)\Pi(34)W(42). \quad (3.14)$$

$$\Pi(12) = -\frac{i}{\hbar} \int d(34) G(13)G(41)\Gamma(342) \quad (3.15)$$

und

$$\Gamma(123) = \delta(12)\delta(13) + \int d(4567) \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(45)} G(46)G(75)\Gamma(673). \quad (3.16)$$

Diese Gleichungen stellen in einer sehr brauchbaren symbolischen Schreibweise die Zusammenhänge wichtiger *Zweipunkt-Funktionen* wie der Einteilchen-Greenfunktion G , der Selbstenergiefunktion Σ , des effektiven Wechselwirkungspotentials W und der Polarisationsfunktion Π des Elektronengases dar¹⁰.

Die Gleichung (3.16) beschreibt die *Dreipunkt-Vertexfunktion* Γ , die ihrerseits in den Gleichungen (3.13) für die Selbstenergie und (3.15) für die Polarisierung vorkommt.

Alle Elemente der Hedin-Gleichungen verbinden bestimmte, durch Nummern gekennzeichnete *Vertexpunkte* und sind daher sehr leicht Feynman-diagrammatisch darzustellen. Jeder Vertexpunkt j steht für einen Ortsvektor \mathbf{r}_j , einen Zeitpunkt t_j und gegebenenfalls für eine Spinorientierung ξ_j . Dementsprechend bedeuten die in den Gleichungen (3.12)-(3.16) enthaltenen Größen $d(34)$ Integrationen über alle Orts- und Zeitkoordinaten, die zu den Vertices 3 und 4 gehören bzw. gegebenenfalls Summationen über alle entsprechenden Spinargumente. Wichtig ist, daß die oben definierten Gleichungen für Funktionen im Orts-Zeitraum gelten, also für

$$G(1, 2) \rightarrow G_{\xi_1, \xi_2}(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2)$$

⁹F.J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 486; **75**, 1736 (1949).

¹⁰Wie aus den Gleichungen (3.12) und (3.14) ersichtlich ist, bedeuten Σ und Π die *irreduziblen (proper)* Anteile dieser Funktionen; es wird daher im Folgenden auf eine spezielle Bezeichnung verzichtet.

usw. In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt werden, daß die in der Gleichung (3.14) vorkommende *nackte Coulomb- Wechselwirkung (bare Coulomb interaction)* in der Form

$$v(1, 2) \rightarrow v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(t_1 - t_2) \quad (3.17)$$

zu verwenden ist.

Wie ebenfalls bereits im entsprechenden Abschnitt (2.7) erläutert wurde, bezeichnet man als *GW approximation* (GWA) jene wesentliche Vereinfachung der Hedin-Gleichungen, welche daraus resultiert, daß man die Integralgleichung (3.16) der Vertexfunktion durch deren ersten (trivialen) Term annähert:

$$\text{GWA} \rightarrow \Gamma(123) \approx \delta(12) \delta(13). \quad (3.18)$$

Durch diese Maßnahme werden die Gleichungen (3.12) und (3.14) nicht berührt, wohl aber die Gleichung (3.13)

$$\Sigma^{GWA} = \frac{i}{\hbar} G(12)W(12) \quad (3.19)$$

und die Gleichung (3.15):

$$\Pi^{GWA} = -\frac{i}{\hbar} G(12)G(21). \quad (3.20)$$

Die Hedin'sche Nomenklatur in den obigen Gleichungen ist für eine erste Orientierung sehr brauchbar; für eine theoretische bzw. numerische Bearbeitung ist es jedoch unerlässlich, alle GWA-Gleichungen inklusive aller Konstanten analytisch exakt darzustellen, und zwar in jener Darstellung, die für das gegebene Problem am passensten ist.

Eine derartige Darstellung ist leicht zu finden: da die Inhomogenität des zu beschreibenden Elektronengases nur den Ortsraum und nicht den Zeitraum betrifft, ist es klar, daß alle in den Hedin-Gleichungen vorkommenden Zweipunkt-Funktionen vom Typus

$$f(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2)$$

sind und daher leicht vom Orts-Zeitraum in der Orts-Frequenzraum übergeführt werden können:

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega(t_1 - t_2)} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega). \quad (3.21)$$

Im Folgenden werden die GWA-Gleichungen im Orts-Frequenzraum angegeben. Die dazu erforderlichen Rechnungen sind mehr lästig als schwierig:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) + \int d^3r d^3r' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}; \omega) \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega), \quad (3.22)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi\hbar} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega - \omega') W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega'), \quad (3.23)$$

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d^3r d^3r' v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) W(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega) \quad (3.24)$$

und

$$\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = -\frac{2i}{2\pi\hbar} \int d\omega' G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega') G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega' - \omega). \quad (3.25)$$

3.4 Die Durchführung einer GW-Rechnung

Die GW-Rechnung für räumlich inhomogene Elektronensysteme gibt es gar nicht! Die Ursache dafür liegt darin, daß trotz der überschaubaren Form der Hedin-Gleichungen *kompromisslose* GW-Rechnungen so umfangreich sind, daß sie auch mit den heutigen leistungsfähigen Rechenlagen nicht (zumindest nicht routinemäßig) durchführbar sind.

So gut wie jede publizierte GW-Publikation enthält Näherungsschritte, und das Unangenehme an dieser Situation besteht darin, daß in zahlreichen Veröffentlichungen diese Approximationen nur ungenügend präzise beschrieben werden. Die Folge davon ist, daß es in vielen Fällen schwierig bis unmöglich ist, von den Kollegen erhaltene Ergebnisse exakt nachzuvollziehen.

Auch in diesem Skriptum ist es nicht möglich, Ihnen die vielen in der Literatur enthaltenen Variationen der GWA im Detail zu erklären. Ich werde im Folgenden aber versuchen, zumindest die grundsätzlichen Rechenschritte so klar als möglich zu beschreiben.

3.4.1 Start der GW-Rechnung

Sowohl für die Berechnung der Selbstenergie Σ als auch der Polarisation Π wird die voll-wechselwirkende Greenfunktion benötigt, die natürlich am Beginn der Rechnung (noch) nicht zur Verfügung steht. Man ist daher gezwungen, die Rechnung mit der einfachsten Näherung für G zu beginnen, welche die Dyson-Gleichung (3.12) angibt, nämlich mit der nicht-wechselwirkenden Einteilchen-Greenfunktion $G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$.

Wie sieht nun eine solche Greenfunktion für ein räumlich inhomogenes Elektronengas aus? Um das zu eruieren, machen wir eine Anleihe im Abschnitt (1.2.1) dieses Skriptums: dort finden Sie unter Glg. (1.16) für eine nicht-wechselwirkende Greenfunktion den Ausdruck

$$G_{\alpha,\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \delta_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}(ext)} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) \left\{ \frac{\Theta(k - k_F)}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 + i\eta} + \frac{\Theta(k_F - k)}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 - i\eta} \right\}.$$

Für das räumlich homogene Elektronengas wurde (s. Seite 9) eine *ebene-Wellen-Basis* verwendet. Für den vorliegenden Spezialfall eines räumlich inhomogenen Elektronengases *in einem idealen Kristallgitter* liegt es nun nahe, eine *Bloch-Basis* zu verwenden, d.h.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad \omega_{\mathbf{k}}^0 \rightarrow \epsilon_{n\mathbf{k}}^0/\hbar, \quad (3.26)$$

wobei n den Bandindex und \mathbf{k} einen Blochvektor der ersten Brillouinzone bedeutet.

Auch die folgende Aussage ist unmittelbar einsichtig: Für die Funktionen- bzw. Energiebasis nimmt man *das beste, was am Beginn der GW-Rechnung zur Verfügung steht, nämlich die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Hamiltonoperators in der DFT-LDA-Näherung* [s. Glg. (3.8)]:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_{n\mathbf{k}}^0 \rightarrow \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}. \quad (3.27)$$

Analog zur Gleichung (1.16) hat also die *nicht-wechselwirkende Greenfunktion auf Bloch-Basis* die Form

$$G_{\alpha,\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \delta_{\alpha,\beta} \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2) \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_F)}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar + i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA})}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar - i\eta} \right\}. \quad (3.28)$$

Anmerkung: In der Literatur werden Sie die obige Gleichung auch oft in der kompakteren Schreibweise

$$G_{\alpha,\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \delta_{\alpha,\beta} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}_1) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar + i\eta \text{sign}(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_F)} \quad (3.29)$$

finden.

Als nächstes berechnet man unter Berücksichtigung der Näherung $G \approx G^0$ die RPA-Polarisation [Glg. (3.25)]

$$\Pi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = -\frac{2i}{2\pi\hbar} \int d\omega' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega') G^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega' - \omega) \quad (3.30)$$

sowie das entsprechende effektive Wechselwirkungspotential [Glg. (3.24)]

$$W^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d^3r d^3r' v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Pi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) W^0(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \omega). \quad (3.31)$$

Die Auswertung dieser Ausdrücke wird in den folgenden Unterabschnitten genauer diskutiert.

3.4.2 Response functions im inhomogenen Elektronengas

Es wurde in diesem Skriptum schon mehrmals dokumentiert, wie vorteilhaft es im Falle einer theoretischen Beschreibung eines Elektronengases ist, per Fouriertransformation aus dem Orts-Zeitraum in den Wellenzahl- Frequenzraum überzugehen. Dies wurde in Falle eines örtlich und zeitlich homogenen Elektronengases konsequent durchgeführt, und auch im Falle des in diesem Kapitel behandelten räumlich inhomogenen Elektronengases konnte wegen der verbleibenden zeitlichen Homogenität wenigstens der Zeit-Frequenz-Übergang

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega(t_1 - t_2)} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$$

durchgeführt werden. Natürlich kann man auch in diesem Fall mittels der Fourierentwicklung

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} e^{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2} F(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \omega) \quad (3.32)$$

vom Ortsraum in den Wellenzahlraum wechseln. Man hat jedoch daraus keinen unmittelbaren Vorteil, denn offensichtlich sind beide Funktionen f und F von sieben unabhängigen Koeffizienten abhängig.

Wendet man jedoch die Glg. (3.32) auf ein Kristallgitter mit den realen Gittervektoren \mathbf{R} und den reziproken Gittervektoren \mathbf{K} an, so können die Vektoren \mathbf{p} in der Form $\mathbf{p} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ geschrieben werden, wobei die \mathbf{k} Vektoren der ersten Brillouinzone (BZ) sind. Dies führt zu

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{K}_1} \sum_{\mathbf{K}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i(\mathbf{k}_2 + \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}_2} F(\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{K}_2; \omega) \quad .$$

Wenn nun die Funktion f eine physikalisch relevante Wechselwirkungsfunktion zwischen zwei Teilchen an den Orten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ist, so muß sie die Bedingung

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \stackrel{!}{=} f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}; \omega)$$

erfüllen. Wie man zeigen kann, bedeutet das $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$, und wegen der Diskretheit der Vektoren \mathbf{K} können die Fourierkoeffizienten F in *Matrixform* dargestellt werden, wobei die Vektoren \mathbf{K}_1 und \mathbf{K}_2 die Zeilen- und Spalten-Indizes bedeuten:

$$F(\mathbf{k} + \mathbf{K}_1, \mathbf{k} + \mathbf{K}_2; \omega) = F_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.33)$$

Dies führt zum Ergebnis

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \sum_{\mathbf{K}_1} \sum_{\mathbf{K}_2} e^{i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r}_2} F_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.34)$$

Wie aus dieser Gleichung sofort zu sehen ist, werden die *lokalen Effekte* von $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$ durch die Nichtdiagonal-Elemente der Matrix $F_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega)$ beschrieben. Durch Auflösung der obigen Gleichung nach den Fourierkoeffizienten ergibt sich die Formel

$$F_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{r}_1} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}_2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega). \quad (3.35)$$

Die Fouriertransformation (3.34) wird nun in die Integralgleichung (3.24) für das effektive Wechselwirkungspotential eingesetzt, und zwar für alle vorkommenden Funktionen, nämlich für das effektive Potential W , das Coulomb-Potential v und die Polarisationsfunktion Π . Die weitere Rechnung ist elementar aber mühsam; es soll deshalb hier für die Fourierkoeffizienten des effektiven Potentials W nur das Ergebnis angegeben werden:

$$W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega) = V_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}_3} \sum_{\mathbf{K}_4} V_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_3}(\mathbf{k}) \Pi_{\mathbf{K}_3, \mathbf{K}_4}(\mathbf{k}, \omega) W_{\mathbf{K}_4, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.36)$$

wobei die "Fourier-Matrix" des *bare Coulomb potential* eine Diagonalmatrix der Form

$$V_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}_1|^2}, \delta_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2} \quad (3.37)$$

ist.

Die entsprechende Matrixgleichung von (3.36) lautet

$$\widehat{W}(\mathbf{k}, \omega) = \widehat{V}(\mathbf{k}) + \widehat{V}(\mathbf{k})\widehat{\Pi}(\mathbf{k}, \omega)\widehat{W}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.38)$$

woraus nach entsprechender Umformung die *effektive Potentialmatrix*

$$\widehat{W}(\mathbf{k}, \omega) = (\widehat{1} - \widehat{V}(\mathbf{k})\widehat{\Pi}(\mathbf{k}, \omega))^{-1}\widehat{V}(\mathbf{k}), \quad (3.39)$$

bzw. die entsprechende *dielektrische Matrix*

$$\widehat{D}(\mathbf{k}, \omega) = \widehat{1} - \widehat{V}(\mathbf{k})\widehat{\Pi}(\mathbf{k}, \omega) \quad . \quad (3.40)$$

resultieren. Wie sich leicht überzeugen können, entsprechen die letzten drei Matrixgleichungen genau den Formeln (1.52) - (1.54) im Kapitel über das homogene Elektronengas. Wir sind wieder im Wellenzahl-Frequenzraum gelandet: der Preis dafür, daß das hier behandelte Elektronengas nicht räumlich homogen, sondern lediglich *translationsinvariant* bzgl. des Kristallgitters ist, besteht darin, daß die Größen Polarisations, effektives Potential und Dielektrizität nicht bloß komplexwertige Funktionen in (\mathbf{k}, ω) sind, sondern komplexwertige Matrizen.

3.4.3 Die Polarisationsmatrix nullter Ordnung in der GWA

Wie bereits ausführlich besprochen, startet eine GW-Rechnung gewöhnlich *nolens volens* mit nicht-wechselwirkenden Greenfunktionen, die ihrerseits auf DFT-LDA Bandstrukturrechnungen beruhen.

Die entsprechende Polarisationsfunktion hat im Orts-Frequenzraum die Form (3.30):

$$\Pi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = -\frac{2i}{2\pi\hbar} \int d\omega' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega') G^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega' - \omega).$$

Setzt man in diese Gleichung die Greenfunktionen in der Form (3.28) ein, ergibt sich nach kurzer Rechnung der Ausdruck

$$\begin{aligned} \Pi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) &= 2 \sum_{n_1} \sum_{\mathbf{k}_1}^{BZ} \sum_{n_2} \sum_{\mathbf{k}_2}^{BZ} \psi_{n_1\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}_1) \\ &\times \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_{n_1\mathbf{k}_1} - \epsilon_F) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n_2\mathbf{k}_2})}{\hbar\omega + \epsilon_{n_2\mathbf{k}_2} - \epsilon_{n_1\mathbf{k}_1} + i\eta} - \frac{\Theta(\epsilon_{n_2\mathbf{k}_2} - \epsilon_F) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n_1\mathbf{k}_1})}{\hbar\omega + \epsilon_{n_2\mathbf{k}_2} - \epsilon_{n_1\mathbf{k}_1} - i\eta} \right\}. \quad (3.41) \end{aligned}$$

Die Matrixelemente der Polarisationsmatrix $\widehat{\Pi}^0$ ergeben sich durch Einsetzen dieses Ausdrucks in die Glg. (3.35) zu

$$\begin{aligned}
& [\Pi^0(\mathbf{k}, \omega)]_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2} = \frac{2}{\Omega} \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \\
& \left[\frac{\Theta(\epsilon_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_F) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n, \mathbf{q}})}{\hbar\omega + \epsilon_{n, \mathbf{q}} - \epsilon_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}} + i\eta} - \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}) \Theta(\epsilon_{n, \mathbf{q}} - \epsilon_F)}{\hbar\omega + \epsilon_{n, \mathbf{q}} - \epsilon_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}} - i\eta} \right] \\
& \times \langle n, \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_1)\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_2)\cdot\mathbf{r}} | n, \mathbf{q} \rangle \quad (3.42)
\end{aligned}$$

mit

$$\langle n, \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_1)\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle = \int_{\Omega} d^3r \psi_{n, \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_1)\cdot\mathbf{r}} \psi_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

usw. Durch Einsetzen der Matrix (3.42) in die Gleichung (3.39) erhält man die effektive Potentialmatrix $\widehat{W}^0(\mathbf{k}, \omega)$.

Bevor nun dieser erste Durchlauf eines GW-Prozesses mit der Berechnung der Selbstenergiefunktion und der darauffolgenden Bestimmung der Quasiteilchen-Energien der Elektronen abgeschlossen wird, möchte ich Ihnen wenigstens eine Vorstellung über Wechselwirkungsmatrizen metallischer Festkörper geben.

Wie in der Diskussion im Anschluß an Glg. (3.34) kurz erwähnt wurde, wird die Stärke von *lokalen Effekten* in der Wechselwirkungsphysik von Elektronen im räumlich inhomogenen Elektronengas durch die Größe der Nichtdiagonalelemente in den *response matrices* (Polarisationsmatrix, Matrix des effektiven Potentials usw.) angezeigt. Metallische Festkörper wie die Alkalimetalle oder Aluminium mit Elektronensystemen, welche sehr *jellium-like* sind, sollten nur kleine Nichtdiagonalelemente in ihren effektiven Potentialmatrizen aufweisen, wohingegen typische Übergangsmetalle (Chrom, Vanadium, Nickel, Palladium usw.) deutliche lokale Effekte und dementsprechend große Matrixelemente von \widehat{W}^0 außerhalb der Hauptdiagonale zeigen sollten.

Obwohl die *response matrices* ω -abhängige (dynamische) Größen sind und diese Dynamik von großer Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften dieser Matrizen sind, kann dieser Effekt auch für den Grenzfall *statischer response matrices*, also für $\omega \rightarrow 0$, gut demonstriert werden, wie die beiden Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen.

3.4.4 Die Selbstenergiefunktion $\Sigma^{G^0W^0}$ und die Bestimmung der Quasiteilchen-Energien

Mit der Greenfunktion G^0 [Glg. (3.28)] und der effektiven Potentialmatrix \widehat{W}^0 [Glg. (3.39) und (3.42)] verfügt man nun zumindest in nullter Ordnung über jene Größen, die man zur Bestimmung der Selbstenergiefunktion des inhomogenen Elektronengases in der *G⁰W⁰ approximation* benötigt:

$$\Sigma_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \approx \Sigma_{xc}^{G^0W^0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi\hbar} \int d\omega' G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega - \omega') W^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega'). \quad (3.44)$$

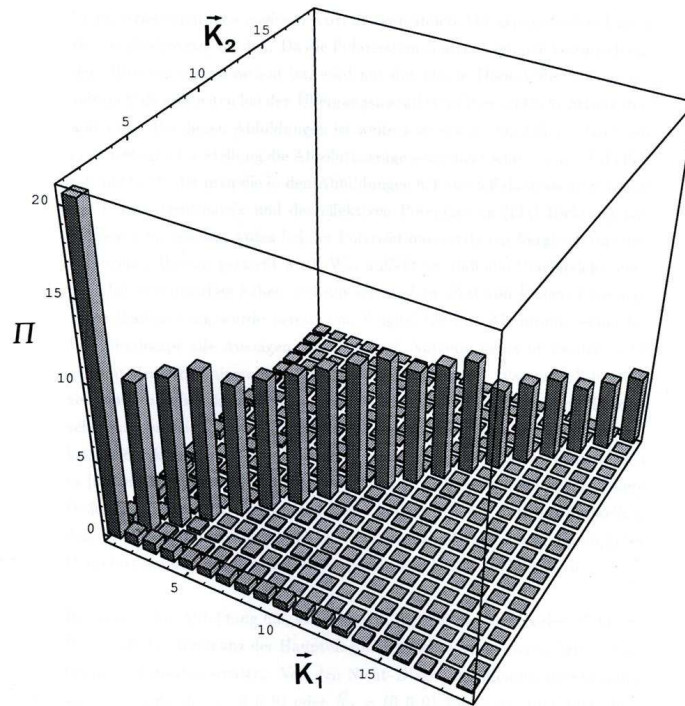


Figure 3.10: Effektive Potentialmatrix $W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega = 0)$ in metallischem Natrium bei einem Wellenzahlvektor $\mathbf{k} = (0.1, 0.1, 0.1)$.

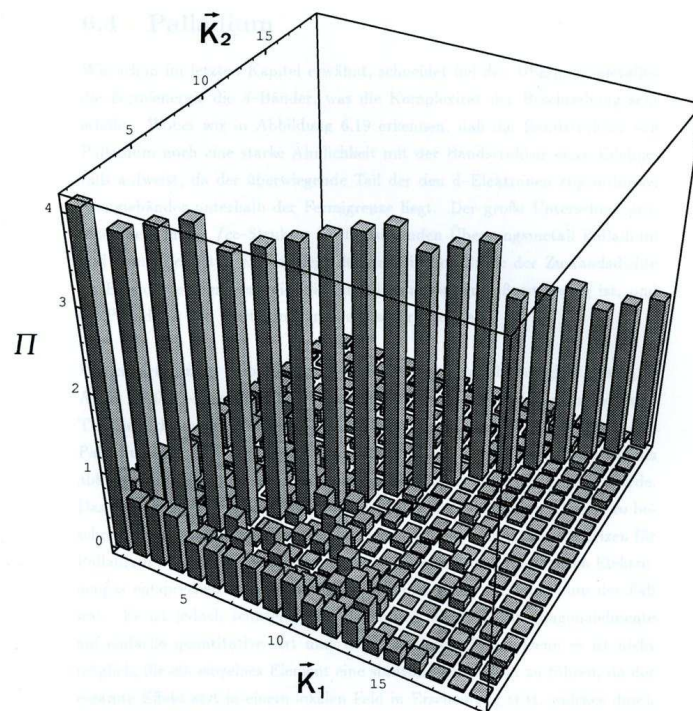


Figure 3.11: Effektive Potentialmatrix $W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega = 0)$ in metallischem Vanadium bei einem Wellenzahlvektor $\mathbf{k} = (0.1, 0.1, 0.1)$.

Es bedarf keiner weiteren Erklärung, warum diese Näherung von Σ als *G0W0 approximation* bezeichnet wird¹¹.

Bevor ich mich mit der Auswertung von Glg. (3.44) beschäftige, möchte ich über die Bestimmung der Quasiteilchen- Energien (*quasiparticle energies*) ϵ^{QP} sprechen.

Eine approximative Methode für die Berechnung der Energieeigenwerte der *quasiparticle equation* (3.7) habe ich bereits auf den Seiten 119ff dieses Skriptums vorgestellt. Im Folgenden will ich nun diese Rechnung etwas ausführlicher präsentieren. Ich stütze mich dabei unter anderem auf ein ausgezeichnetes *paper* von van Schilfgaard, Kotani und Faleev (SKF)¹², auf das ich noch mehrmals zu sprechen kommen werde.

Die Rechnung beginnt mit einer einfachen Umformung der Quasiteilchen-Gleichung:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \\ & + \int d^3 r' \left[\hbar \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar}) - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Für einen bestimmten Blochvektor \mathbf{k} stellt $\epsilon_{\mathbf{k}}$ eine der zugehörigen *quasiparticle energies* dar. Dabei handelt es sich um *komplexwertige* Größen, wobei die Realteile die Anregungsenergien und die Imaginärteile die Lebensdauern der entsprechenden Elektronenzustände beschreiben.

Für die weitere Rechnung ersetzt man nun näherungsweise das Hartree-Potential in der QP-Gleichung durch das entsprechende Hartree-Potential der LDA-Rechnung:

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) \approx V_{Hartree}^{LDA}(\mathbf{r}).$$

Nun macht man einen Ansatz für die QP-Wellenfunktionen zum Blochvektor \mathbf{k} , d.h. man entwickelt diese nach dem entsprechenden Satz von LDA-Wellenfunktionen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m'} a_{m'}(\mathbf{k}) \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}). \quad (3.46)$$

Diese Entwicklung setzt man nun in die Gleichung (3.45) ein, multipliziert von links mit $\psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r})$ und integriert über \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} & \sum_{m'} a_{m'}(\mathbf{k}) \int d^3 r \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuclei}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}^{LDA}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) - \epsilon_{\mathbf{k}} \right] \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) + \\ & + \sum_{m'} a_{m'}(\mathbf{k}) \int \int d^3 r d^3 r' \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \left[\hbar \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar}) - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') = 0. \end{aligned}$$

Das Dreifach-Integral in der ersten Zeile hat den Wert

$$\left(\epsilon_{m'\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right) \delta_{m,m'},$$

¹¹Der Begriff *G0W0* wurde bereits im Zusammenhang mit dem homogenen Elektronengas im Abschnitt 2.7 dieses Skriptums diskutiert.

¹²M. van Schilfgaard, T. Kotani, and S. V. Faleev, Phys. Rev. **74**, 245125 (2006).

und das Sechsfach-Integral in der zweiten Zeile wird im Folgenden als Matrixelement angeschrieben:

$$\begin{aligned} & \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) | m'\mathbf{k} \rangle \equiv \\ & \int \int d^3r d^3r' \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \left[\hbar \Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) - v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') . \end{aligned} \quad (3.47)$$

So ergibt sich aus den obigen Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $a_m(\mathbf{k})$ das *homogene, lineare Gleichungssystem*

$$\sum_{m'} a_{m'}(\mathbf{k}) \left\{ \left(\epsilon_{m'\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right) \delta_{m,m'} + \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) | m'\mathbf{k} \rangle \right\} = 0 . \quad (3.48)$$

Nun ist noch ein Problem zu lösen: die Matrixelemente

$\langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc}(\epsilon_{\mathbf{k}}/\hbar) | m'\mathbf{k} \rangle$ enthalten die zu berechnenden Quasiteilchen-Energien $\epsilon_{\mathbf{k}}$ in einer nicht-trivialen Weise.

Im Falle der *diagonalen* Matrixelemente ($m = m'$) geht man genauso vor wie auf der Seite 120 dieses Skriptums: man entwickelt die Selbstenergiefunktion (diesmal die gesamte Funktion, nicht nur deren Realteil) an der Stelle $\omega = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar$ in eine Taylorreihe, die man nach dem linearen Term in ω abbricht:

$$\Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx \Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) + \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right]_{\omega = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar} \left(\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar \right) .$$

Dies in das diagonale Matrixelement eingesetzt, ergibt

$$\begin{aligned} & \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle \approx \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle - \\ & - \left(\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right) \int \int d^3r d^3r' \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right]_{\omega = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar} \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') . \end{aligned}$$

Das letzte Sechsfach-Integral hängt wieder mit dem Renormalisierungsfaktor

$$Z_{m\mathbf{k}} = \left\{ 1 - \int \int d^3r d^3r' \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right]_{\omega = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}/\hbar} \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') \right\}^{-1} \quad (3.49)$$

zusammen, sodaß sich für das m -te Diagonalelement der Koeffizientenmatrix in Glg. (3.48) der Ausdruck

$$\left(\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right) / Z_{m\mathbf{k}} + \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle \quad (3.50)$$

ergibt. Im Falle der Vernachlässigung der Nicht-Diagonalelemente ergeben sich die "QP-Energien" einfach durch das Nullsetzen dieser Diagonalelemente zu

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA} + Z_{m\mathbf{k}} \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle . \quad (3.51)$$

Beachten Sie nun, daß sowohl die Größe $Z_{m\mathbf{k}}$ als auch die Matrixelemente $\langle \tilde{\Sigma}_{xc} \rangle_{m\mathbf{k}}$ komplexwertig sind. Läßt man nun den Imaginärteil des Renormalisierungsfaktors unberücksichtigt, ergibt sich

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \left[\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA} + \Re(Z_{m\mathbf{k}}) \Re(\langle \tilde{\Sigma}_{xc} \rangle_{m\mathbf{k}}) \right] + i \Re(Z_{m\mathbf{k}}) \Im(\langle \tilde{\Sigma}_{xc} \rangle_{m\mathbf{k}}). \quad (3.52)$$

Somit ergibt sich für die Quasiteilchen-Energien

$$\epsilon_{m\mathbf{k}}^{QP} = \epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA} + \Re(Z_{m\mathbf{k}}) \Re \left(\langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle \right). \quad (3.53)$$

Wie ebenfalls bereits im Zusammenhang mit dem *homogenen* Elektronengas erläutert wurde (im Abschnitt 1.4 dieses Skriptums), gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil der $\epsilon_{\mathbf{k}}$ und den Lebensdauern der entsprechenden Anregungszustände:

$$\frac{1}{\tau_{m\mathbf{k}}} \equiv 2\Gamma_{m\mathbf{k}} = 2\Re(Z_{m\mathbf{k}}) \Im \left(\langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc} \left(\frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) | m\mathbf{k} \rangle \right), \quad (3.54)$$

wobei die Größe $\Gamma_{m\mathbf{k}}$ die meßbare Breite der entsprechenden Anregungslinie bedeutet.

Anmerkung: Die Herleitung der Gleichungen (3.53) und (3.54) wird in der Fachliteratur häufig etwas diffiziler präsentiert (s. z.B. Marini et al., Phys. Rev. B **66**, 161104(R) (2002); Arnaud et al., Phys. Rev. B **71**, 035308 (2005)).

In den letzten Jahren sind zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zum Thema *hot-electron lifetimes in metals* erschienen. Die immer genaueren Messungen der Lebensdauern der elektronischen Anregungszustände in Kristallen stellen – neben den Anregungsenergien – eine weitere wichtige Konfrontation von GW-Rechenergebnissen und experimentellen Daten dar.

Was nun die Einbeziehung der Nicht-Diagonalelemente im linearen Gleichungssystem (3.48) betrifft, folge ich hier einem Vorschlag aus der bereits erwähnten Arbeit von van Schilfgaarde et al. (s. Fußnote 12), nach dem die in Glg. (3.47) vorkommende Größe

$$\Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right)$$

für $m \neq m'$ in der folgenden Weise approximiert wird:

$$\Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) \approx \frac{1}{2} \left\{ \Re \Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{m\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) + \Re \Sigma_{xc} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \frac{\epsilon_{m'\mathbf{k}}^{LDA}}{\hbar} \right) \right\}. \quad (3.55)$$

3.4.5 Die Auswertung der Σ -Matrixelemente

Wie der letzte Abschnitt gezeigt hat, benötigt man für die Berechnung von experimentell zugänglichen Größen wie den Anregungsenergien (ARPES) und den Lebensdauern der Anregungszustände (*hot-electron lifetimes*) die Matrixelemente der Selbstenergiefunktion (3.44) bzgl. der LDA-Blochfunktionen, d.h., den Ausdruck

$$\begin{aligned} & \langle m\mathbf{k} | \tilde{\Sigma}_{xc}(\omega) | m'\mathbf{k} \rangle = \\ & \int \int d^3r d^3r' \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) \hbar \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}') - \\ & - \int d^3r \psi_{m\mathbf{k}}^{LDA*}(\mathbf{r}) v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{m'\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.56)$$

Von diesen beiden Integralen ist das zweite relativ harmlos und soll hier nicht weiter untersucht werden. Das erste Integral ist jedoch recht aufwändig - auch in der hier verwendeten *GW0*-Näherung - und soll daher etwas detaillierter diskutiert werden:

Setzt man die Funktion (3.44) in das Matrixelement (3.56) ein, so erhält man nach einiger Rechenarbeit den Ausdruck

$$\begin{aligned} & \langle m\mathbf{k} | \Sigma_{xc}(\omega) | m'\mathbf{k} \rangle = \\ & \frac{i}{2\pi\Omega} \sum_n \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{K}_1} \sum_{\mathbf{K}_2}^{(BZ)} \langle m, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{K}_1)\cdot\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle m', \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{K}_2)\cdot\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle^* \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{i\omega'\eta} \left\{ \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{\omega + \omega' - \epsilon_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}/\hbar - i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_F)}{\omega + \omega' - \epsilon_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}/\hbar + i\eta} \right\} W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}^0(\mathbf{q}, \omega') \end{aligned} \quad (3.57)$$

Die beiden Elemente, aus denen sich dieses Integral zusammensetzt, sind deutlich erkennbar: im Term in der geschwungenen Klammer erkennt man sofort die nicht-wechselwirkende Greenfunktion [vgl. (3.28)], und die $W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}^0$ sind die Matrixelemente der entsprechenden effektiven Potentialmatrix (s. Abschnitte 3.4.2 und 3.4.3). Die "Verbindung" zwischen den LDA-Blochzuständen, welche die Greenfunktion aufbauen, und der ebene-Wellen-Basis der Potentialmatrix wird wieder durch Matrixelemente hergestellt, die bereits in der Formel für die Koeffizienten der Polarisationsmatrix $\hat{\Pi}^0$ vorgekommen sind [s. Glg. (3.43)].

Anmerkung: Bei den in der Glg. (3.57) vorkommenden LDA-Blochenergien $\epsilon_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ wurde das "LDA" nicht geschrieben, um die Gleichung nicht schwer lesbar zu machen.

Nun noch eine weitere Anmerkung zur Auswertung der Glg. (3.57), insbesondere was das Integral über ω' betrifft. Hier tritt wieder ein Problem auf, das bereits im Kapitel 1 diskutiert wurde, und zwar im Zusammenhang mit den relativ komplizierten Singularitäten der Funktion $1/\kappa(\mathbf{q}, \omega)$ (s. Abschnitt 1.7). In diesem Zusammenhang brachte die Gleichung (1.78)

$$\left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\sigma \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \sigma)} \right) \left[\frac{1}{\sigma - \omega - i\eta} + \frac{1}{\sigma + \omega - i\eta} \right].$$

eine große Erleichterung. Derartige Relationen gelten für alle response functions, egal ob im homogenen oder inhomogenen Elektronengas. Wie man bei verschiedenen Autoren nachlesen kann¹³, gilt eine solche Relation auch für die Matrixelemente des effektiven Potentials:

$$W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \omega) = V_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}) + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\sigma \Im [W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{k}, \sigma)] \left[\frac{1}{\sigma - \omega - i\eta} + \frac{1}{\sigma + \omega - i\eta} \right]. \quad (3.58)$$

Abgesehen vom rechentechnischen Vorteil, bietet das Einsetzen dieser Gleichung in die Formel (3.57) für die Matrixelemente der Selbstenergiefunktion noch ein wichtiges Ergebnis: jedes Matrixelement wird in zwei Terme aufgeteilt, von denen der erste den Austausch-Teil und der zweite den Korrelations-Teil bedeutet:

$$\langle m\mathbf{k} | \Sigma_{xc}(\omega) | m'\mathbf{k} \rangle = \langle m\mathbf{k} | \Sigma_x | m'\mathbf{k} \rangle + \langle m\mathbf{k} | \Sigma_c(\omega) | m'\mathbf{k} \rangle. \quad (3.59)$$

Der Vollständigkeit halber werden nun die Formeln für die Anteile Σ_x und $\Sigma_c(\omega)$ angegeben, welche man durch Einsetzen von Glg. (3.58) in Glg. (3.57) erhält:

$$\begin{aligned} \langle m\mathbf{k} | \Sigma_x | m'\mathbf{k} \rangle &= -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_n \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{K}} \\ &\frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n, \mathbf{k}-\mathbf{q}}) \langle m, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle m', \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} | n, \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle^*}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} \end{aligned} \quad (3.60)$$

und

$$\begin{aligned} \langle m\mathbf{k} | \Sigma_c(\omega) | m'\mathbf{k} \rangle &= \\ &\frac{(-1)}{\pi\Omega} e^{i\omega\eta} \sum_n \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{K}_1} \sum_{\mathbf{K}_2} D_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(m, n; m', n; \mathbf{k}, \mathbf{q}) \\ &\times \int_0^\infty d\sigma \Im [W_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2}(\mathbf{q}, \sigma)] \left[\frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n, \mathbf{k}-\mathbf{q}})}{\sigma + \omega - \epsilon_{n, \mathbf{k}-\mathbf{q}}/\hbar - i\eta} - \frac{\Theta(\epsilon_{n, \mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_F)}{\sigma - \omega + \epsilon_{n, \mathbf{k}-\mathbf{q}}/\hbar - i\eta} \right]. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Zur Erinnerung: der Austauschterm von Σ ist statisch und reell, der Korrelationsterm dynamisch und komplexwertig.

¹³z.B. Engel et al., *Calculation of the GW self-energy in semiconducting crystals*, Phys. Rev. B **44**, 13356 (1991).