

# Kapitel 2

## Näherungslösungen für das quantenmechanische Vielteilchenproblem

In diesem Kapitel werden das quantenmechanische Vielteilchen-Problem formuliert und die gängigsten Näherungslösungen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT) und der Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie. Insbesondere wird auf die  $G_0W_0$ -Näherung eingegangen, ohne die die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie in der Praxis zur Zeit nicht anwendbar ist. DFT in Kombination mit der  $G_0W_0$ -Näherung wird mit großem Erfolg zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur von Festkörpern verwendet. Der Einfachheit halber werden in der ganzen Arbeit atomare Einheiten verwendet, d.h.  $\hbar^2/m_e = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ . Darüber hinaus werden in den Herleitungen keine Systeme mit Spinpolarisation berücksichtigt.

### 2.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

Das Problem besteht darin, für ein System die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (2.1)$$

zu lösen. Hierin ist  $\Psi$  die Vielteilchen-Zustandsfunktion und  $H$  der nicht zeitabhängige Hamilton-Operator, der für ein System aus  $N_e$  Elektronen (mit Ortsvektoren  $\mathbf{r}_i$ ) und  $N_K$  Kernen (mit Ortsvektoren  $\mathbf{R}_A$ ) folgende Form hat

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} . \quad (2.2)$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die kinetische Energie der Kerne, der dritte die Elektron-Kern-Wechselwirkung und der vierte und fünfte Term die Elektron-Elektron -bzw. die Kern-Kern-Wechselwirkung. Da der Hamilton-Operator (2.2) nicht von der Zeit abhängt, lässt sich die Vielteilchen-Zustandsfunktion in einen zeitunabhängigen und zeitabhängigen Teil separieren

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}; t) = \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})e^{-iEt} . \quad (2.3)$$

Hierin entspricht  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  zusammengefasst dem Ortsvektor eines Elektrons und dem dazugehörigen Spin. Damit reduziert sich das Problem auf die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung

$$H\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = E\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) . \quad (2.4)$$

In der sich aus (2.2) und (2.4) ergebenden Differentialgleichung koppeln  $N_e$  Elektronenkoordinaten und  $N_K$  Kernkoordinaten miteinander, sodass eine Separierung der Differentialgleichung nicht möglich ist. Damit beschränkt sich eine analytische Lösung auf Systeme aus zwei Teilchen<sup>1</sup> (H, He<sup>+</sup>), und im Allgemeinen ist man auf Näherungen angewiesen. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine erste Vereinfachung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems ergibt sich durch die Born-Oppenheimer-Näherung [30], welche mit dem großen Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen plausibel gemacht werden kann. Hierbei wird angenommen, dass die um den Faktor  $10^3$  bis  $10^5$  leichteren Elektronen sich simultan jeder Kernverschiebung anpassen. Näherungsweise lässt sich somit die Bewegung der Elektronen von der der Kerne entkoppeln, sodass sich für eine jeweils festgehaltene Atomkonfiguration das quantenmechanische Problem auf  $N_e$  wechselwirkende Elektronen im statischen Feld von  $N_K$  Atomkernen reduzieren lässt. Durch diese Näherung ist nicht (2.2, 2.4) zu lösen, sondern die elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} . \quad (2.5)$$

Sowohl die Wellenfunktion als auch die Energie hängen parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Kerne bewegen sich nun in dem von den Elektronen erzeugten Potential. Damit ergibt sich die Gesamtenergie als Näherungslösung von (2.4) durch Minimierung von

$$\sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + E_{\text{elec}} \quad (2.6)$$

<sup>1</sup>Unter Teilchen werden hier Kerne als auch Elektronen gemeint.

als Funktion der Kernkoordinaten plus einer Korrektur für die Bewegung der Kerne. Die Entkopplung von Elektronen- und Gitterdynamik bewirkt, dass Elektronen-Phononen-Kopplungen vernachlässigt werden. Supraleitung und der Jahn-Teller-Effekt (z.B. in der Photochemie von polyatomeren Molekülen [31]) lassen sich demzufolge nicht beschreiben.

## 2.2 Näherungslösungen der elektronischen Schrödingergleichung

Trotz der großen Vereinfachung durch die Born-Oppenheimer-Näherung bleibt die Aufgabe, die elektronische Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$H_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

zu lösen. Hierin ist der zweite Term aus (2.5) vereinfacht als externes Potential geschrieben. Weiterhin wird eine Separierung der Differentialgleichung durch das nichtlokale Coulomb-Potential zwischen den Elektronen verhindert. Im folgenden werden drei Strategien vorgestellt, wie man sich diesem Problem nähern kann:

- **Effektive Einteilchen-Theorien:** Die unter dieser Strategie zusammengefassten Theorien haben das Ziel, durch physikalisch motivierte Näherungen eine Aufspaltung der Vielelektronen-Differentialgleichung in Einteilchen-Gleichungen zu ermöglichen. Man erhält ein Einteilchenproblem in einem effektiven Feld, welches selbstkonsistent gelöst wird. Hierzu gehören die Hartree-, Hartree-Fock- und vor allem die Dichtefunktional-Theorie (DFT) im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus. Insbesondere in der Hartree- und Hartree-Fock-Theorie kann Korrelation zwischen den Elektronen nur unzureichend beschrieben werden. Diese kann nur nachträglich durch Konfigurations-Wechselwirkung und störungstheoretischen Verfahren z.B. MP2 berücksichtigt werden.
- **Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC):** Hier wird eine vollständig andere Strategie verfolgt, indem man keine Aufspaltung der Vielelektronen-Differentialgleichung anstrebt, sondern versucht gemäß des Variationsprinzips eine Vielelektronen-Zustandsfunktion zu erhalten, mit der die Gesamtenergie minimal wird. Das primäre Ziel dieser Strategie ist es, eine möglichst gute Gesamtenergie zu erzielen. Mit der QMC kann aber auch durch Berechnung von Gesamtenergiedifferenzen die Anregungsenergie und somit die Bandstruktur bestimmt werden. Für Silizium [32] stimmt das Ergebnis für die Bandlücke sehr gut mit dem experimentellen Wert überein. Für die Bandbreite, d.h. dem Unterschied

aus Maximum und Minimum der Valenzbänder, wird allerdings keine so gute Übereinstimmung erhalten.

- Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie: In diesem Konzept wird die Lösung der Differentialgleichung durch die Einführung der wechselwirkenden Green-Funktion umgangen. Diese Funktion beschreibt alle Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Aus ihr lässt sich im Prinzip die Gesamtenergie sowie das Anregungsspektrum, d.h. die Eigenwerte der Differentialgleichung berechnen. Da sich die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  nur für vereinfachte Modellsysteme aufstellen lässt, wird sie mit Hilfe der zunächst ebenfalls unbekanntenen Selbstenergie definiert. Ein approximierter Ausdruck für die Selbstenergie wird mit der  $G_0W_0$ -Näherung, d.h. dem Produkt aus nicht wechselwirkender Green-Funktion  $G_0$  und der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_0$ , erhalten<sup>2</sup>. Diese enthält den Austausch-Anteil aus Hartree-Fock sowie dynamische Korrelationsbeiträge. DFT im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus in Kombination mit der  $G_0W_0$ -Näherung wird mit großem Erfolg zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur verwendet.

## 2.3 Effektive Einteilchen-Theorien

In diesem Kapitel werden einige der gängigsten Einteilchen-Theorien vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt zunächst darauf, die einzelnen Ansätze zu erläutern und Ausdrücke für die Gesamtenergie des Systems zu gewinnen. Um die Diskussion bezüglich der Interpretation der Eigenwerte geschlossen zu führen, wird diese erst in Abschnitt 2.3.5 durchgeführt.

### 2.3.1 Hartree-Theorie

In der Hartree-Theorie wird der Grundzustand der Vielelektronen-Zustandsfunktion aus  $N_e$  Elektronen als Produkt von besetzten Eielektronen-Zuständen angesetzt

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\mathbf{x}_i) \quad . \quad (2.8)$$

Unter der Nebenbedingung, dass die Eielektronen-Zustände normiert und orthogonal zueinander sind, wird nach dem Variationsprinzip die Gesamtenergie  $E$  minimiert. Man erhält einen Satz von Eielektronen-Gleichungen, die Hartree-Gleichungen [33]

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_i^{\text{SWK}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Der Index 0 wird im Abschnitt 2.4.5 erläutert.

Hierin ist

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.10)$$

das Hartree-Potential und

$$v_i^{\text{SWK}}(\mathbf{r}) = - \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.11)$$

die Selbstwechselwirkungs-Korrektur, die garantiert, dass Elektronen nicht mit sich selbst wechselwirken. Das Hartree-Potential entspricht dem elektrostatischen Potential, dass das  $i$ -te Elektron durch die Anwesenheit einer gemittelten Ladungsdichte spürt. Die Hartree-Gleichungen werden selbstkonsistent gelöst. Der Ausdruck für die Grundzustandsenergie lautet

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e}}_{i \neq j} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.12)$$

Das Ergebnis der Hartree-Theorie ist oft qualitativ korrekt, weil sowohl Austausch als auch Korrelation nicht berücksichtigt werden und die Fehler sich zum Teil aufheben. Im Allgemeinen ist diese Theorie aber nicht genau genug.

### 2.3.2 Hartree-Fock-Theorie

Damit Elektronen dem Pauli-Prinzip genügen, muss die Vielelektronen-Zustandsfunktion antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der Elektronen sein. Dies wird realisiert, indem die Zustandsfunktion als Determinante von Eielektronen-Zuständen (Slater-Determinante) [34] dargestellt wird

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} = |\phi_1(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e})\rangle . \quad (2.13)$$

Wiederum wird unter der Nebenbedingung, dass die Eielektronen-Zustände normiert und orthogonal zueinander sind, die Gesamtenergie  $E$  nach dem Variationsprinzip minimiert. Man erhält einen Satz von Eielektronen-Schrödingergleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen [35], die ebenfalls selbstkonsistent gelöst werden

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) - \underbrace{\int \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_j(\mathbf{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{x}') d^3x'}_{\Sigma_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}')} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) . \quad (2.14)$$

Im Vergleich zu den Hartree-Gleichungen ist ein Austauschterm hinzugefügt, in dem der nichtlokale Fock-Operator  $\Sigma_x$  auf den Einteilchen-Zustand  $\phi_i$  wirkt. Der Austauschterm ist groß, wenn Elektronen gleichen Spins sich nahe kommen. Somit können sich diese nicht im selben Orbital befinden, und das Pauli-Prinzip ist erfüllt. Dies bedeutet, dass Elektronen gleichen Spins sich nicht mehr unkorreliert voneinander bewegen. Die Korrelation von Elektronen mit unterschiedlichem Spin ist in der Hartree-Fock-Theorie allerdings nicht enthalten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass damit in der Hartree-Fock-Theorie nur Austausch-Korrelation enthalten ist<sup>3</sup>. Durch den Austauschterm wird die Selbstwechselwirkung im Hartree-Potential  $v_H$  vollständig aufgehoben. Der Ausdruck für die Grundzustandsenergie lautet

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.15)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_j(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3x d^3x' .$$

Mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen können die elektronischen und strukturellen Eigenschaften vieler kleiner Moleküle im Grundzustand gut beschrieben werden [36]. Für viele Systeme, insbesondere Festkörper, ergeben sich allerdings Probleme: So verschwindet zum Beispiel bei Metallen die Zustandsdichte an der Fermi-Energie. Dies steht im krassen Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen.

### 2.3.3 Konfigurations-Wechselwirkung

Jede antisymmetrische Funktion von zwei Variablen kann exakt in den Determinanten, die aus einem vollständigen Satz von Funktion einer Variablen darstellbar sind, entwickelt werden [37]. Die Verallgemeinerung dieses Argumentes auf mehr als zwei Variable führt zur Methode der Korrelations-Wechselwirkung [38]. Hier wird die korrelierte Vielelektronen-Zustandsfunktion  $\Phi$  in einer Basis von Slater-Determinanten angesetzt

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \dots \quad (2.16)$$

Dabei bedeutet  $|\Phi_a^r\rangle$  eine Determinante, in der ein Elektron aus dem besetzten Einteilchen-Zustand  $\phi_a$  in den unbesetzten Einteilchen-Zustand  $\phi_r$  angeregt wurde. Diese Zustandsfunktion ist nicht mehr separabel und beschreibt Korrelation dann vollständig, wenn unendlich viele Einteilchen-Zustände berücksichtigt werden. Die Methode ist äußerst genau und wird in der Quantenchemie mit Erfolg auf Moleküle

---

<sup>3</sup>Diese Definition von Korrelation weicht von der oft Verwendeten ab, d.h. der Aussage, dass Korrelation all das ist, was in der Hartree-Fock-Theorie fehlt.

und Cluster angewendet. Allerdings weist selbst die Beschränkung auf eine kleine Zahl von Einteilchen-Zuständen noch ein sehr ungünstiges Skalierungsverhalten auf, und die Anwendung für Systeme mit vielen Elektronen, z.B. Festkörper, ist deshalb nicht möglich.

### 2.3.4 Dichtefunktional-Theorie (DFT)

Der offensichtliche Nachteil der Hartree-Fock-Theorie ist die unzureichende Beschreibung von Korrelation. Nun wird eine Theorie vorgestellt, die im Prinzip Korrelation exakt enthält und deren fundamentale Größe die Ladungsdichte ist, welche nur von drei Koordinaten abhängt. Dies führt zu einem deutlich reduzierten numerischen Aufwand, vor allem für große Systeme mit vielen Elektronen. Einen guten Überblick über diese Theorie vermittelt das Buch von Dreizler und Gross [39].

#### 2.3.4.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Dieses Theorem wurde 1964 von Hohenberg und Kohn aufgestellt. Es gilt in seiner ursprünglichen Formulierung [40] für den nicht entarteten Grundzustand eines wechselwirkenden Elektronengases unter dem Einfluss eines lokalen äußeren Potentials  $v_{\text{ext}}$ . Grundlegend für die Herleitung des Theorems sind eine Reihe von Abbildungsvorschriften, die die Menge der äußeren Potentiale  $\{v_{\text{ext}}\}$  in die Menge der Wellenfunktionen  $\{\Phi\}$  und in die Menge der Elektronendichten  $\{n\}$  überführen. Alle äußeren Potentiale erfüllen die Bedingung, dass die elektronische Schrödingergleichung

$$H_{\text{elec}}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.17)$$

zu einem nicht entarteten Grundzustand führt. Durch Lösen von Gleichung (2.17) wird eine Wellenfunktion  $\Phi$  erhalten, sodass eine Abbildung von der Menge  $\{v_{\text{ext}}\}$  in die Menge der Wellenfunktionen  $\{\Phi\}$  realisiert ist. Ebenso lässt sich für jedes  $\Phi \in \{\Phi\}$  eine Grundzustandsdichte berechnen, wodurch eine Abbildung von der Menge  $\{\Phi\}$  in die Menge  $\{n\}$  definiert ist. Hohenberg und Kohn konnten nun zeigen, dass für den Grundzustand diese Abbildungen bijektiv sind, d.h. aus jedem Original wird nur ein Bild erzeugt (surjektive Abbildung), und ebenso wird jedes Bild nur auf ein Original abgebildet (injektive Abbildung). Hieraus lassen sich sofort die folgenden Aussagen ableiten:

1. Die Grundzustandsenergie  $E^{(0)}$  eines Systems, charakterisiert durch das äußere Potential kann durch Minimierung eines Funktionals erhalten werden

$$E[n] = \langle \Phi[n] | H_{\text{elec}} | \Phi[n] \rangle \quad (2.18)$$

Das Energiefunktional  $E[n]$  hat bei Variation der Dichte ein Minimum  $E^{(0)}$ , das genau bei der Grundzustandsdichte  $n = n^{(0)}$  angenommen wird. Hierbei ist

als Nebenbedingung zu berücksichtigen, dass die Teilchenzahl erhalten bleiben muss  $\int n(\mathbf{r})d^3r = N_e$  .

- Die Abbildung der Menge der Dichten auf die Menge der Wellenfunktionen hängt nicht vom äußeren Potential ab. Es existiert also ein universelles Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  mit der Eigenschaft, dass es unabhängig von der Art des Systems (Atom, Molekül, Festkörper) die gleiche Form hat

$$E[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad . \quad (2.19)$$

Das Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  enthält die kinetischen Energie  $T_e[n]$  des wechselwirkenden Elektronengases und die Energie der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung  $v_{ee}[n]$  als Funktional der Dichte

$$F_{\text{HK}}[n] = T_e[n] + v_{ee}[n]. \quad (2.20)$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem beweist lediglich die Existenz der Funktionale, nicht aber wie diese realisiert werden können.

### 2.3.4.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Nach dem Hohenberg-Kohn Theorem ist der Grundzustand eines wechselwirkenden Vielelektronen-Systems vollständig durch die Elektronendichte charakterisiert. Um dies konzeptionell auszunutzen, haben Kohn und Sham im Jahr 1965 [41] ein System von fiktiven, nicht wechselwirkenden Teilchen mit der gleichen Elektronendichte, wie der des wechselwirkenden Systems vorgeschlagen. Diese sogenannten Kohn-Sham-Teilchen befinden sich unter dem Einfluss eines effektiven, lokalen Potentials und werden beschrieben von den Kohn-Sham-Gleichungen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das nicht wechselwirkende System mit der Dichte des wechselwirkenden Systems immer existiert. Auf das Problem der  $v$ -Darstellbarkeit wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

Um diese Gleichungen herzuleiten nutzt man zunächst das erste Theorem aus: Dieses enthält ein neues Variationsprinzip, d.h. nicht die Wellenfunktion, sondern die Dichte wird variiert. Um die Elektronenzahl zu erhalten, wird der Lagrange-Parameter  $\mu$  eingeführt und man erhält

$$\frac{\delta\{E[n\mathbf{r}] - \mu (\int n(\mathbf{r})d^3r - N_e)\}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad . \quad (2.21)$$

Weiterhin wird verwendet, dass das im zweiten Theorem enthaltene universelle Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  zwar nicht direkt zugänglich ist, sich aber in bekannte und unbekannte

Anteile zerlegen lässt

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_H[n(\mathbf{r})]} + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) d^3r . \quad (2.22)$$

Hierin repräsentieren die ersten drei Terme das universelle Funktional. Dies sind im einzelnen: Die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Systems, die Hartree-Energie formuliert als Funktional der Elektronendichte und das unbekannte Austausch- und Korrelationsfunktional.  $E_{XC}$  enthält die Selbstwechselwirkungs-Korrektur und alle Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen, die über die Hartree-Theorie hinausgehen. Damit ist Korrelation in DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus vollständig berücksichtigt. Die Variation ergibt

$$\frac{T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}}_{v_{\text{eff}}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 . \quad (2.23)$$

Hierin ist das XC-Potential  $v_{XC}$  die Funktionalableitung der XC-Energie nach der Dichte am Ort  $\mathbf{r}$ . Gleichung (2.23) definiert ein lokales effektives Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , unter dem sich die fiktiven Kohn-Sham-Teilchen bewegen. Damit lauten die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) . \quad (2.24)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale erzeugen eine Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.25)$$

die der des Vielelektronen-Systems entspricht. Da das effektive Potential von der Dichte abhängt, wird das Gleichungssystem, bestehend aus den Gleichungen (2.23-2.25), selbstkonsistent gelöst. Durch Multiplikation mit  $\phi_i$ , Integration und Summation über alle besetzten Zustände der Kohn-Sham-Gleichung (2.24), erhält man folgenden Ausdruck für die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r . \quad (2.26)$$

Eingesetzt in das Energiefunktional (2.22) ergibt sich der Ausdruck für die Grundzustandsenergie als

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] - \int v_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r . \quad (2.27)$$

Der große Vorteil der Kohn-Sham-Gleichungen ist nun offensichtlich: Die Abhängigkeit von der Vielelektronen-Zustandsfunktion ist entfernt, die neue fundamentale Größe ist die Elektronendichte, die nur von drei Koordinaten abhängt. Allerdings ist dies nicht praktisch verwertbar, solange nicht geeignete Näherungen für  $E_{\text{XC}}$  zugänglich sind. Hierauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.3.4.3 Näherung des Austausch-Korrelations-Funktional

- **Näherung der lokalen Dichte (LDA):** Dies ist eine in der Festkörperphysik bewährte und im DFT-Teil dieser Arbeit ausschließlich benutzte Methode. In ihr wird die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron des inhomogenen Elektronengases am Ort  $\mathbf{r}$  mit der XC-Energie des homogenen Elektronengases mit der gleichen lokalen Dichte gleichgesetzt

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))d^3r . \quad (2.28)$$

Die XC-Energie des homogenen Elektronengases kann numerisch sehr genau berechnet werden als Summe der Austausch- und Korrelationsenergie. Die Austauschenergie ergibt sich analytisch durch eine Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen des homogenen Elektronengases. Monte-Carlo-Rechnungen nach Ceperley und Alder [42] in der Parametrisierung von Perdew und Zunger [43] liefern die Korrelationsenergie. Die LDA ist exakt für das homogene Elektronengas und gut für Systeme mit langsam variierender Dichte. Der unerwartete Erfolg der LDA in der Anwendung auf Atome, Moleküle und Festkörper liegt zu einem großen Teil daran, dass für diese inhomogenen Systeme sowohl Austausch als auch Korrelation mit einem Fehler behaftet sind und diese sich zu einem großen Teil gegenseitig aufheben. Darüber hinaus wird die so wichtige Summenregel für das Austausch-Korrelationsloch erfüllt [39, 44]. Diese besagt, dass in dem XC-Loch, welches den Effekt der Abschirmung eines Elektrons am Ort  $\mathbf{r}$  durch Elektronen am Ort  $\mathbf{r}'$  unter dem Einfluss von Austausch und Korrelation beschreibt, nur ein Elektron fehlen darf

$$\int n_{\text{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d^3r' = -1 \quad \forall \mathbf{r} . \quad (2.29)$$

- **Verallgemeinerte Gradientennäherungen (GGA's):** Ein offensichtlicher Nachteil der LDA ist, dass die XC-Energie am Ort  $\mathbf{r}$  nur von der Dichte am gleichen Ort abhängt. Um Inhomogenitäten in der Elektronendichte besser zu beschreiben, berücksichtigt eine Verbesserung die Abhängigkeit der XC-Energie vom Gradienten der Ladungsdichte

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r . \quad (2.30)$$

Eine Möglichkeit Energiefunktionale mit Gradientenkorrekturen zu entwickeln, besteht darin, in aus ersten Prinzipien abgeleiteten Modellen zu versuchen, möglichst viele Summenregeln und Grenzbedingungen des exakten XC-Funktional zu berücksichtigen: z.B. PW91 [45] und PBE [46]. Eine andere Strategie versucht für eine möglichst große Anzahl von Atomen die exakten Ergebnisse zu reproduzieren [47]. Dieses semiempirische Funktional erzeugt für Atome und einfache Moleküle gute Resultate. Insbesondere für Oberflächenreaktionen, bei denen Bindungen gebrochen und neue gebildet werden scheinen GGA's der LDA überlegen zu sein [48].

- **Exakter Austausch (EXX):** Im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie, in der der Austausch exakt zugänglich ist, ist es möglich ein lokales Potential zu definieren, das nach dem Variationsprinzip optimiert wird [49]. Dieses Verfahren wird auch *optimized effective potential*, OEP-Methode genannt. Um dieses lokale Austausch-Potential in der DFT zu verwenden [50], wird das universelle Funktional  $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$  zerlegt

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] + ( E_{\text{c}}[n(\mathbf{r})] ) , \quad (2.31)$$

mit dem Ziel, den Austausch exakt zu behandeln (daher der Name *exact exchange* EXX) und nur noch Korrelation zu nähern bzw. hier ganz wegzulassen. Die exakte Austausch-Energie ergibt sich als

$$E_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_e} \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.32)$$

Im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus ist es nun nötig, die Funktionalableitung von  $E_{\text{x}}$  nach der Dichte zu berechnen, um das Austausch-Potential  $v_{\text{x}}$  zu erhalten. Dies ist allerdings nicht direkt möglich, da die Abhängigkeit der Kohn-Sham-Wellenfunktionen von der Dichte nicht bekannt ist. Man erhält unter Anwendung der Kettenregel [51]

$$v_{\text{x}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \sum_i^{N_e} \int d^3r \int d^3r' \left[ \frac{\delta E_{\text{x}}}{\delta \phi_i(\mathbf{r}'')} \frac{\delta \phi_i(\mathbf{r}'')}{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}')} + c.c. \right] \frac{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} .$$

In dieser Form wird der Unterschied des Austausches zwischen der Hartree-Fock-Theorie und der DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus deutlich: Das Austausch-Potential  $v_x$  ist die beste lokale Näherung für den nichtlokalen Fock-Operator. Mit einem auf diese Weise bestimmten Austausch wurde die elektronische Bandstruktur von Halbleitern mit Erfolg berechnet [52, 53]. Eine detaillierte Diskussion, warum in EXX die Bandstruktur so gut berechnet werden kann findet sich in [4]. Der große Vorteil des EXX-Verfahrens gegenüber der LDA- und GGA-Näherung ist, dass die Selbstwechselwirkung des Hartree-Terms vollständig kompensiert wird.

### 2.3.5 Interpretation von Eigenwerten und Bandlücken-Problem

Unter der Voraussetzung, dass die Vielteilchen-Zustandsfunktion ausreichend durch eine einfache Slaterdeterminante beschrieben wird und dass die Entfernung eines Elektrons aus dem besetzten Orbital mit Index  $j$  die anderen Einteilchen-Zustandsfunktionen nicht zu stark beeinflusst, können die als Lagrange-Parameter eingeführten Eigenwerte der Hartree-Fock-Theorie als Eielektronen-Anregungsenergien interpretiert werden (Koopmans' Theorem)

$$I_j = \langle \Phi^{N_e-1} | H_{\text{elec}}^{N_e-1} | \Phi^{N_e-1} \rangle - \langle \Phi^{N_e} | H_{\text{elec}}^{N_e} | \Phi^{N_e} \rangle = -\epsilon_j \quad . \quad (2.33)$$

Umgekehrt gilt dieses Theorem für unbesetzte Orbitale, deren Eigenwerte als Eielektronen-Affinitäten interpretiert werden. Aufgrund der unzureichenden Beschreibung von Korrelation in der Hartree-Fock-Theorie ist allerdings die Bandlücke von vielen Festkörpern oft eine Größenordnung zu groß.

In der Kohn-Sham-Theorie ist die einzige physikalische Bedingung, die an die Herleitung der Kohn-Sham-Gleichung (2.24) gestellt werden, dass die Kohn-Sham-Orbitale die Gesamtdichte des wechselwirkenden Systems reproduzieren. Damit sind die Kohn-Sham-Eigenwerte reine mathematische Hilfsgrößen und deren physikalische Interpretation zunächst unklar [54]. Dennoch kann im Rahmen der Janak-Slater-„transition-state“-Theorie gezeigt werden, dass die Energie von Orbitalen, die mit einem halben Elektron besetzt sind, ungefähr der Ionisierungsenergie entspricht [55]. Darüber hinaus gilt, da das exakte Austausch-Korrelations-Funktional die korrekte Grundzustandsdichte liefert, dass der höchste besetzte Eigenwert im Kohn-Sham System der Ionisierungsenergie entspricht [56, 57]

$$I = -\epsilon_N^{\text{KS}}(N) \quad . \quad (2.34)$$

In dieser Notation bezeichnet der Index  $N$  den  $N$ -ten Einteilchenzustand und das  $N$  in Klammern die Anzahl an Elektronen im System. Da die Elektronenaffinität eines  $N$ -Elektronensystems der negativen Ionisierungsenergie eines Systems mit  $N + 1$  Elektronen entspricht, läßt sich diese definieren als

$$A = \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) \quad . \quad (2.35)$$

Somit ist die Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität) eines  $N$ -Elektronensystems über den höchsten besetzten Zustand eines aus  $N$  ( $N + 1$ ) Elektronen bestehenden Systems exakt im Rahmen der Kohn-Sham-Theorie definiert. Die Interpretation der übrigen Eigenwerte ist Gegenstand einer widersprüchlichen Diskussion. So behaupten z.B. Parr und Yang [58] für diese Eigenwerte gäbe es keine Interpretation. Dagegen zeigen neueste Arbeiten für einfache Moleküle [59], in denen aus mit CI-Methoden berechneten Dichten ein akkurates Kohn-Sham Potential gewonnen wird, dass die Kohn-Sham Eigenwerte eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ionisierungsenergien zeigen als Hartree-Fock Eigenwerte.

Eines der größten Probleme in der Interpretation der Kohn-Sham-Eigenwerte als elektronische Bandstruktur ist die Überschätzung der Bandbreite von Metallen und die Unterschätzung der Bandlücke von Halbleitern. So wird diese in Silizium um 50% [60], in ZnO um 85% [4] und in Ge um bis zu 100% [61] unterschätzt. Im Fall von Germanium bedeutet dies, dass anstatt eines Halbleiters ein metallisches System erhalten wird. Um diese Diskrepanz zu verstehen, benötigt man zunächst die Definition für die Kohn-Sham-Bandlücke und den Zusammenhang zu der exakten Bandlücke. Die letztere ist definiert als Summe aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität und ergibt sich als

$$E_{\text{gap}} = I + A = \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) - \epsilon_N^{\text{KS}}(N) . \quad (2.36)$$

Der Zusammenhang zur Kohn-Sham Bandlücke folgt durch Umformung

$$E_{\text{gap}} = \underbrace{\epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) - \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N)}_{\Delta} + \underbrace{\epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N) - \epsilon_N^{\text{KS}}(N)}_{E_{\text{gap}}^{\text{KS}}} . \quad (2.37)$$

D.h. der Unterschied  $\Delta$  zwischen der Kohn-Sham- und der exakten Bandlücke besteht allein darin wie sich der  $N + 1$ -te Eigenwert ändert, wenn ein zusätzliches Elektron dem System hinzugefügt wird. Da für einen ausgedehnten Festkörper das Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons einen verschwindenden Einfluss auf die Elektronendichte hat, kann das effektive Potential (2.23) sich nur um eine additive Größe ändern. Da darüber hinaus alle Terme bis auf  $v_{\text{XC}}$  analytische Funktionen der Elektronendichte sind, ergibt sich

$$\Delta = v_{\text{XC}}(N + 1) - v_{\text{XC}}(N) . \quad (2.38)$$

Das exakte  $v_{\text{XC}}$  hat nach Einführung von fraktionellen Besetzungszahlen eine Diskontinuität, wenn die Elektronenzahl um eine ganze Zahl verändert wird [62, 63]. Da diese in der Berechnung der Kohn-Sham Bandlücke nicht enthalten ist, sollte sich damit ein Teil der Diskrepanz zur exakten Bandlücke erklären. Darüber hinaus haben auch die Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional einen Einfluss auf die Diskrepanz. Allerdings gibt es über die Höhe dieses Einflusses in der Literatur widersprüchliche Aussagen: Während Godby *et al.* den Einfluss der LDA-Näherung

auf die Diskrepanz als gering einschätzt [10, 64, 65], zeigen DFT-Rechnungen im Rahmen von EXX für gewisse Materialien Ergebnisse in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment [52]. Bei der Interpretation der Bandlücke im Rahmen von EXX ist darüber hinaus auch der Einfluss des Pseudopotential-Ansatzes (siehe Abschnitt 3.1.2) zu hinterfragen (siehe z.B. [4]).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Diskussion über die Interpretation von Kohn-Sham-Eigenwerten noch nicht abgeschlossen ist. Auf jeden Fall unterschätzt Standard-Kohn-Sham im Rahmen der LDA und GGA die Bandlücke von Halbleitern. Eine Theorie, in der die Interpretation der Eigenwerte eindeutig ist, entwickelt sich aus der Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie, die im nun folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

## 2.4 Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie

Die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie beschreibt die Quasiteilchen und ermöglicht damit die Berechnung der Quasiteilchen-Bandstruktur. Als Literatur werden das Buch von Inkson [66] und Mattuck [67], die Artikel von Hedin und Lundqvist [7, 8] sowie der Artikel von Aryasetiawan und Gunnarsson [68] verwendet.

### 2.4.1 Zweite Quantisierung

Mit der zweiten Quantisierung gelingt es die Eigenschaften von Determinanten (im Falle von Fermionen das Antisymmetrie-Prinzip) auf die algebraischen Eigenschaften von Operatoren zu übertragen. Um dies zu erläutern betrachte man die durch einen Satz von Slater-Determinanten dargestellte Vielelektronen-Zustandsfunktion und lasse auf sie den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator wirken

Erzeugungsoperator:  $\hat{a}_i^\dagger |j \dots k\rangle = |ij \dots k\rangle$ , falls  $i \notin \{j \dots k\}$ , sonst=0

Vernichtungsoperator:  $\hat{a}_i |ij \dots k\rangle = |j \dots k\rangle$  .

Diese Operatoren erzeugen bzw. vernichten ein Teilchen in einem Einelektronen-Zustand. Um den Operatoren eine räumliche Interpretation zu geben werden Feldoperatoren eingeführt, die definiert sind als

Felderzeugungsoperator:  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) \hat{a}_i^\dagger$  ,

Feldvernichtungsoperator:  $\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) \hat{a}_i$  ,

wobei die  $\phi_i(\mathbf{x})$  als Gewichtungsfaktoren der Einelektronen-Wellenfunktionen interpretiert werden. Durch wiederholtes Anwenden der Feldoperatoren auf eine Slater-

determinante ergeben sich die folgenden Antikommutator-Relationen

$$\left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \right]_+ = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \quad , \quad (2.39)$$

$$\left[ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \right]_+ = \left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}') \right]_+ = 0 \quad . \quad (2.40)$$

Diese algebraischen Eigenschaften tragen dem Pauli-Prinzip Rechnung. Da die physikalischen Eigenschaften eines Systems unabhängig von der Darstellung sein müssen, ergibt sich für den Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) h_0(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) d^3x + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}(\mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}) d^3x d^3x' \quad . \quad (2.41)$$

Hierbei ist  $h_0(\mathbf{r})$  der Einelektronen-Hamilton-Operator

$$h_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.42)$$

Um die Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren zu erhalten, ist es nötig das Schrödinger-Bild zu verlassen und das Heisenberg-Bild zu benutzen, in dem die Operatoren zeitabhängig und die Wellenfunktionen zeitunabhängig sind. Der zeitlich abhängige Feldvernichtungsoperator im Heisenberg-Bild ist definiert als

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}, t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}(\mathbf{x}) e^{-i\hat{H}t} \quad . \quad (2.43)$$

Eine analoge Definition ergibt sich für den zeitabhängigen Felderzeugungsoperator. Damit läßt sich sofort das Äquivalent zur Schrödingergleichung im Heisenberg-Bild angeben: Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung, die sich aus der zeitlichen Ableitung der Feldoperatoren ergibt

$$i \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{H} \right] \quad . \quad (2.44)$$

### 2.4.2 Einteilchen-Green-Funktion

Die Einteilchen-Green-Funktion  $G$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen (Elektron oder Loch) von  $(\mathbf{x}, t)$  nach  $(\mathbf{x}', t')$  propagiert. Man unterscheidet nicht wechselwirkende und wechselwirkende Green-Funktionen. Im Fall der wechselwirkenden Green-Funktion geschieht die Propagation des Teilchens unter Berücksichtigung aller Streuprozesse im Vielteilchen-System. Der große methodische Vorteil der Green-Funktion besteht darin, dass sich aus ihr eine Vielzahl von physikalischen Größen ableiten lassen, ohne dass die Vielteilchen-Zustandsfunktion bekannt sein muss. In diesem Abschnitt wird zuerst die wechselwirkende Green-Funktion definiert. Danach wird dieser mit der Spektraldarstellung eine physikalische Interpretation gegeben. Ausgehend von der wechselwirkenden Green-Funktion werden die Unterschiede zur nicht wechselwirkenden Green-Funktion aufgezeigt. Am Ende dieses Abschnitts wird kurz auf die Spektralfunktion eingegangen.

### 2.4.2.1 Einteilchen wechselwirkende Green-Funktion $G$

Die wechselwirkende, zeitgeordnete Einteilchen-Green-Funktion beschreibt die Propagation eines Teilchens im Vielteilchen-System und ist definiert als

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -i\langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle . \quad (2.45)$$

Hierin bezeichnet  $|N\rangle$  den Grundzustand des Vielteilchen-Systems aus  $N$  Elektronen und  $\hat{T}$  den Wick'schen Zeitordnungsoperator. Dieser garantiert die zeitliche Ordnung der Argumente, wobei das zeitlich spätere Argument links steht. Müssen bei der Wirkung des Operators Argumente in ihrer Reihenfolge vertauscht werden, so ändert sich das Vorzeichen. Ohne den Zeitordnungsoperator wird die Green-Funktion geschrieben als

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') | N \rangle \Theta(t - t') \\ &\quad + i\langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) | N \rangle \Theta(t' - t) . \end{aligned} \quad (2.46)$$

Für  $t > t'$  beschreibt  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') | N \rangle$  die Wellenfunktion nach Injektion eines zusätzlichen Teilchens. Der Überlapp mit der Wellenfunktion am Ende der Propagation  $\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)$  gibt nun die Wahrscheinlichkeit an, dass das Teilchen den Punkt  $(\mathbf{x}, t)$  erreicht hat. Somit beschreibt für  $t > t'$  die Green-Funktion die Propagation eines zusätzlichen Teilchens durch das gesamte wechselwirkende Vielteilchen-System. Umgekehrt wird für  $t < t'$  die Entwicklung eines Loches beschrieben, welches durch Entfernung eines Teilchens am Punkt  $(\mathbf{x}, t)$  erzeugt wurde.

### 2.4.2.2 Spektraldarstellung der Green-Funktion

Die wechselwirkende Green-Funktion enthält Feldoperatoren um die Wechselwirkung eines zusätzlichen Elektrons oder Lochs mit dem System zu beschreiben. Dies entspricht physikalisch der Situation nach einem Anregungsprozess durch inverse bzw. normale Photoemission. Aus der wechselwirkenden Green-Funktion sollte sich deshalb etwas über das Einteilchen-Anregungsspektrum lernen lassen. Hierfür muss die Spektraldarstellung, d.h. die frequenzabhängige Form der wechselwirkenden Green-Funktion hergeleitet werden. Um dies zu erreichen wird die Green-Funktion (2.46) zunächst mit Hilfe der Definition des Feldoperators (2.43) im Heisenberg-Bild umgeformt

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) e^{-i(\hat{H}-E_N)(t-t')} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N \rangle \Theta(t - t') \\ &\quad + i\langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') e^{-i(\hat{H}-E_N)(t'-t)} \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle \Theta(t' - t) . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator ist damit die Green-Funktion nur von der Differenz der Zeitargumente  $\tau = t - t'$  abhängig. Um die Zeitabhängigkeit

aus den Erwartungswerten zu entfernen, werden Vollständigkeitsrelationen für die Zustände  $|N+1\rangle$  und  $|N-1\rangle$  ausgenutzt

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = -i \sum_s \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N+1, s \rangle e^{-i(E_{N+1,s} - E_N)\tau} \langle N+1, s | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N \rangle \Theta(\tau) \\ + i \sum_{s'} \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N-1, s' \rangle e^{i(E_{N-1,s'} - E_N)\tau} \langle N-1, s' | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle \Theta(-\tau) . \quad (2.48)$$

Der Index  $s$  bezeichnet hierin die möglichen Vielteilchen-Anregungszustände. Da das chemische Potential  $\mu$  die minimale Energie ist, die dem System entzogen bzw. zugefügt werden kann, ist es möglich mit Hilfe der folgenden Definition

$$f_s(\mathbf{x}) = \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N+1, s \rangle, \quad \epsilon_s = E_{N+1,s} - E_N \quad \text{wenn } \epsilon_s \geq \mu \quad (2.49) \\ f_s(\mathbf{x}) = \langle N-1, s | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle, \quad \epsilon_s = E_N - E_{N-1,s} \quad \text{wenn } \epsilon_s < \mu$$

die Green-Funktion deutlich kompakter zu schreiben

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = -i \sum_s f_s(\mathbf{x}) f_s^\dagger(\mathbf{x}') e^{-i\epsilon_s \tau} \\ \times [\Theta(\tau)\Theta(\epsilon_s - \mu) - \Theta(-\tau)\Theta(\mu - \epsilon_s)] . \quad (2.50)$$

Die Energien  $\epsilon_s$  entsprechen hierin den exakten Anregungsenergien bezüglich dem Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons aus dem Grundzustand. Die Spektraldarstellung der Green-Funktion (auch Lehmann-Darstellung genannt) wird nun durch Fouriertransformation

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (2.51)$$

in den Frequenzraum erhalten. Um über die oszillierende Exponentialfunktion mit imaginären Argument integrieren zu können wird der Konvergenzparameter  $\eta$  eingeführt

$$\epsilon_s \rightarrow \epsilon_s + i\eta \quad \text{wenn } \epsilon_s > \mu \quad (2.52) \\ \epsilon_s \rightarrow \epsilon_s - i\eta \quad \text{wenn } \epsilon_s < \mu$$

und der Limes gegen Null berechnet

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_s f_s(\mathbf{x}) f_s^\dagger(\mathbf{x}') \left[ \frac{\Theta(\epsilon_s - \mu)}{\omega - (\epsilon_s - i\eta)} + \frac{\Theta(\mu - \epsilon_s)}{\omega - (\epsilon_s + i\eta)} \right] . \quad (2.53)$$

Aus dieser Darstellung ist sofort ersichtlich, dass sich in der komplexen Frequenzebene die Pole der Green-Funktion für  $\epsilon_s > \mu$  unterhalb und für  $\epsilon_s < \mu$  oberhalb

der reellen Achse befinden (siehe Abbildung 2.1). Die Pole der wechselwirkenden Green-Funktion oberhalb der reellen Achse entsprechen damit der exakten Energie um ein Elektron im Zustand  $s$  aus dem Vielteilchen-System zu entfernen. Umgekehrt entsprechen die Pole unterhalb der reellen Achse der Energie um ein Elektron in den Zustand  $s$  hinzuzufügen. Damit ist das Einteilchen-Anregungsspektrum des wechselwirkenden Systems bestimmt.

Nun wird die Green-Funktion für ein nicht wechselwirkendes System hergeleitet. Dieses System wird vollständig durch Einelektronen-Gleichungen beschrieben

$$h_0(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.54)$$

Für ein solches nicht wechselwirkendes System entsprechen die Integrale  $f_s$  und Anregungsenergien  $\epsilon_s$  aus Gleichung (2.49) den Wellenfunktionen  $\phi_i$  und den Eigenwerten  $\epsilon_i$  aus Gleichung (2.54)<sup>4</sup>. Damit lautet die Green-Funktion des nicht wechselwirken-

---

<sup>4</sup>Da der Index  $s$  einen Vielteilchen-Anregungszustand bezeichnet wird, um eine Unterscheidung zu ermöglichen, für den Einteilchen-Zustand im Fall des nicht wechselwirkenden System der Index  $i$  verwendet.

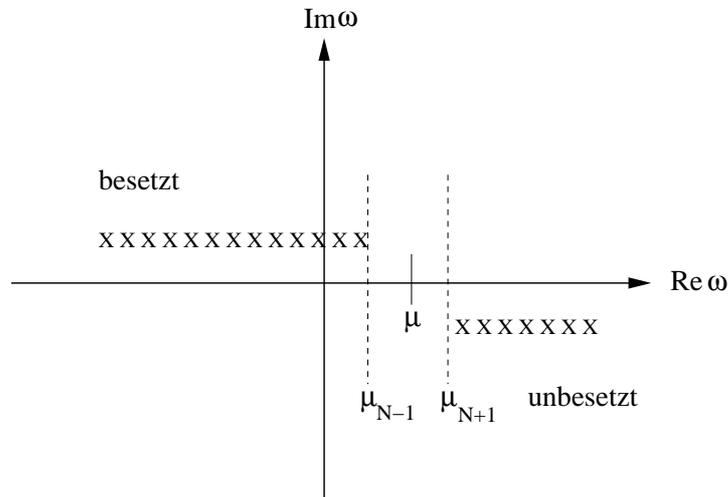


Abbildung 2.1: Spektraldarstellung der Green-Funktion für ein System aus endlich vielen Elektronen. Im Fall eines endlichen metallischen Systems unterscheidet sich das chemische Potential für den Fall ob ein Elektron entfernt oder hinzugefügt wird, daher die Bezeichnung  $\mu_{N-1}$  und  $\mu_{N+1}$ . Für ein System aus unendlich vielen Elektronen gilt  $\mu = \mu_{N-1} = \mu_{N+1}$ . Für Halbleiter und Isolatoren stellt sich dieses Problem nicht, da hier das chemische Potential immer als  $\mu = \frac{\mu_{N+1} + \mu_{N-1}}{2}$  definiert wird.

den Systems  $G_0$

$$G_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{x}') \left[ \frac{\Theta(\epsilon_i - \mu)}{\omega - (\epsilon_i - i\eta)} + \frac{\Theta(\mu - \epsilon_i)}{\omega - (\epsilon_i + i\eta)} \right]. \quad (2.55)$$

Die Pole von  $G_0$  entsprechen den Eigenwerten der Einelektronen-Gleichungen.

### 2.4.2.3 Spektralfunktion

Die Spektralfunktion ist definiert als der Imaginäreteil der Green-Funktion [69]

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \frac{1}{\pi} | \Im G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) | \quad (2.56)$$

und entspricht dem theoretischem Gegenstück zu dem Spektrum eines Photoemissions-Experiment. In einer Einteilchen-Basis ist die Spektralfunktion für ein wechselwirkendes und nicht wechselwirkendes System in Abbildung 2.2 dargestellt. Während ein nicht wechselwirkendes System einen  $\delta$ -Peak an der Einteilchen-Energie hat, ist das Spektrum des wechselwirkenden Systems verbreitert. Es hat einen Peak an der Quasiteilchen-Energie und weitere Peaks, die Satelliten genannt werden. Die Ursache für die Verbreiterung ist, dass in einem wechselwirkenden Vielteilchensystem nicht nur Einzelanregungen, sondern auch kollektive Anregungen wie z.B. Plasmonen stattfinden.

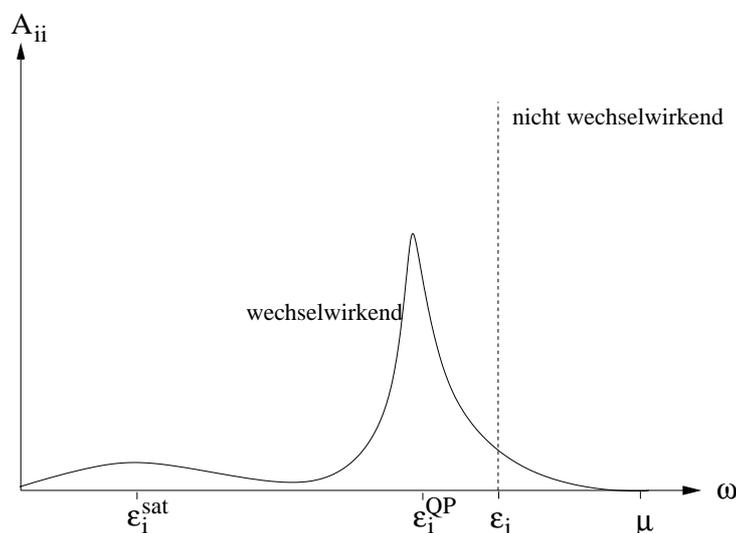


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Spektralfunktion eines wechselwirkenden und eines nicht wechselwirkenden Systems. Die Abbildung wurde leicht modifiziert [69] entnommen.

### 2.4.3 Definition der Selbstenergie

In den letzten Abschnitten wurde formal gezeigt, dass aus der Spektraldarstellung der wechselwirkenden Green-Funktion das Anregungsspektrum erhalten und mit der Spektralfunktion ein Photoemissions-Spektrum simuliert werden kann. Dies ist allerdings noch nicht von praktischem Nutzen, weil zur Berechnung von  $G$  alle Eigenzustände des  $N + 1$  und  $N - 1$  Teilchensystems (vergleiche Gleichung (2.49) bis (2.50)) benötigt werden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  mit Hilfe der Selbstenergie  $\Sigma$  berechnet werden kann.

Der Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung (2.41) wird mit der Heisenbergschen Bewegungsgleichung (2.44) verknüpft. Unter Berücksichtigung der Antikommutatorrelationen wird die Schrödinger-Gleichung im Heisenberg-Bild erhalten

$$i \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) + \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) d^3 x'' \quad . \quad (2.57)$$

Hierin ist  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  das Coulomb-Potential. Durch Multiplikation von links mit dem Felderzeugungsoperator  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t')$ , Bildung des Erwartungswertes und unter Berücksichtigung der Definition von  $G$  wird die Bewegungsgleichung der wechselwirkenden Green-Funktion erhalten

$$\begin{aligned} \left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \\ &- i \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle d^3 x'' \quad . \end{aligned} \quad (2.58)$$

Der Term mit den vier Feldoperatoren im Integral ist eine Zweiteilchen-Green-Funktion, die alle möglichen Wechselwirkungen von zwei Teilchen in und mit dem  $N$ -Elektronensystem beschreibt. Da die Zweiteilchen-Green-Funktion ebenso wie die Einteilchen-Green-Funktion unbekannt ist, stellt (2.58) kein praktisches Schema zur Bestimmung von  $G$  da. Um dieses Problem zu überwinden wird zunächst der Massen-Operator  $M(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'')$  eingeführt

$$\begin{aligned} -i \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle d^3 x'' \\ = \int dt'' \int d\mathbf{x}'' M(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') \quad . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Bevor der Massen-Operator umgeschrieben wird, ist es sinnvoll das dominierende Hartree-Potential mit Green-Funktionen zu definieren

$$v_H(\mathbf{r}) = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3 r' = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t) \hat{\psi}(\mathbf{r}', t) | N \rangle d^3 r' \quad . \quad (2.60)$$

Hierin entspricht das hochgestellte Plus einem infinitesimalen kleinen Zeitargument, welches eingeführt wird um die Ordnung der Feldoperatoren zu erhalten. Das so definierte Hartree-Potential wird gemäß  $\Sigma = M - v_H$  aus dem Massen-Operator entfernt und die Bewegungsgleichung der wechselwirkenden Green-Funktion (2.58) umgeschrieben zu

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.61)$$

$$+ \int \Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') d^3x'' dt'' .$$

Wäre die Selbstenergie  $\Sigma$  bekannt, so könnte die wechselwirkende Green-Funktion damit selbstkonsistent berechnet werden. Die Selbstenergie beschreibt nach Gleichung (2.61) alle Korrelations- und Austauscheffekte im System. Sie entspricht der Differenz zwischen einem Teilchen, das nur ein gemittelttes Feld im Rahmen der Hartree-Theorie spürt und einem sogenannten Quasiteilchen. In einem Quasiteilchen erzeugt ein Teilchen um sich herum aufgrund von Austausch und Korrelation eine dynamische Polarisationswolke. Diese wechselwirkt wiederum mit dem Teilchen, das die Polarisationswolke erzeugt hat. Damit ist eine indirekte Wechselwirkung des Teilchens mit sich selber gegeben, womit sich der Name Selbstenergie erklärt. Für  $\Sigma$  gleich Null ergibt sich aus (2.61) die Bewegungsgleichung für die nicht wechselwirkende<sup>5</sup> Green-Funktion  $G_0$

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) \right) G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') . \quad (2.62)$$

Die so eingeführte Selbstenergie entspricht derjenigen aus der Dyson-Gleichung

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int G_0(1, 3) [\Sigma(3, 4) + v_H(3) \delta(3, 4)] G(4, 2) d(3, 4) , \quad (2.63)$$

die die nicht wechselwirkende Green-Funktion  $G_0$  mit der Wechselwirkenden  $G$  verknüpft. Die Zahlen 1,2,... entsprechen aus Gründen der Einfachheit hierin jeweils einem Satz aus Raum-, Zeit- und Spinvariablen. Die Dyson-Gleichung verknüpft über die Selbstenergie die nicht wechselwirkende Green-Funktion  $G_0$  mit der wechselwirkenden  $G$ .

#### 2.4.4 Hedin's Gleichungen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie sich aus der Selbstenergie die wechselwirkende Green-Funktion berechnen läßt. Um die weiterhin unbekannte Selbstenergie

---

<sup>5</sup>Unter nicht wechselwirkend wird hier ein System verstanden, in dem das Hartree-Potential berücksichtigt ist.

zu bestimmen ist es nötig die gekoppelten Differentialgleichungen von Hedin [7] zu erläutern. Diese verknüpfen die Selbstenergie, die Polarisierbarkeit, die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und die so genannte Vertex-Funktion eines Elektronensystems miteinander. Die Herleitung wird hier nun kurz skizziert.

Man betrachte ein Elektronensystem, in dem sich die Elektronen im mittleren Feld des Hartree-Potentials bewegen. Nun wird unter Anschalten einer Störung  $\phi$  am Ort 1, d.h.

$$v(1) = v_{\text{H}}(1) + \phi(1) \quad (2.64)$$

untersucht, wie das System hierauf antwortet. Damit entspricht die Polarisierbarkeit der Änderung der Dichte am Ort  $\mathbf{r}_2$  zum Zeitpunkt  $t_2$ , wenn sich das Potential am Ort  $\mathbf{r}_1$  zum Zeitpunkt  $t_1$  verändert

$$P(1, 2) = \frac{\delta n(2)}{\delta v(1)} = -i \frac{\delta G(2, 2^+)}{\delta v(1)} . \quad (2.65)$$

Aus der Identitätsrelation der Green-Funktion

$$\int G^{-1}(1, 3)G(3, 2)d(3) = \delta(1, 2) \quad (2.66)$$

läßt sich unter Bildung der Funktionalableitung nach  $v$  aus dieser

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta v(3)} = - \int G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta v(3)} G(5, 2)d(4, 5) \quad (2.67)$$

gewinnen. Hiermit wird (2.65) umgeschrieben zu

$$P(1, 2) = i \int G(2, 3)G(4, 2^+) \frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta v(1)} d(3, 4) , \quad (2.68)$$

womit eine Definition der Polarisierbarkeit aus Green-Funktionen erreicht ist. Diese beschreibt die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars am Punkt 2 (Elektron:2, Loch:2<sup>+</sup>), dessen Wechselwirkung bei 3 und 4 und dessen Zerstörung bei 1. Unter Umformung der Bewegungsgleichung der Green-Funktion (2.58) sowie der aus der Identitätsrelation abgeleiteten Formel (2.67) wird durch Vergleich mit (2.61) die folgende Formel (siehe z.B. [66] und [68]) für die Selbstenergie erhalten:

$$\Sigma(1, 2) = -i \int v(1^+, 3)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 2)}{\delta v(5)} \frac{\delta v(5)}{\delta \phi(3)} d(3, 4, 5) . \quad (2.69)$$

Um die Gleichungen für die Polarisierbarkeit und Selbstenergie weiter zu modifizieren sind zunächst einige Definitionen nötig:

- Dielektrische Antwort: In Analogie zur Abschirmung eines Feldes in einem Festkörper mit der dielektrischen Konstante  $\varepsilon$  wird definiert

$$\varepsilon^{-1}(1, 2) = \frac{\delta v(1)}{\delta \phi(2)} . \quad (2.70)$$

- Abgeschirmte Wechselwirkung: In Analogie zur klassischen Elektrodynamik

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{\varepsilon} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.71)$$

wird die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung geschrieben als

$$W(1, 2) = \int \varepsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2) d(3) . \quad (2.72)$$

- Dielektrische Funktion: Ebenfalls in Analogie zur klassischen Elektrodynamik wird diese definiert als

$$\varepsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int v(1, 3) P(3, 2) d(3) . \quad (2.73)$$

- Vertex-Funktion: Die Vertex-Funktion ist definiert als Funktionalableitung des Inversen der Green-Funktion nach dem Potential

$$\Gamma(1, 2; 3) = -\frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta v(3)} . \quad (2.74)$$

Sie beschreibt nach Gleichung (2.68) den Unterschied zwischen einem miteinander wechselwirkenden und isolierten Elektron-Loch-Paar. Im Fall eines isolierten Elektron-Loch-Paars ist  $\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(2, 3)$ .

Mit diesen Definitionen werden aus Gleichung (2.68) und (2.69) unter Umformung der Vertex-Funktion die gekoppelten Differentialgleichungen von Hedin erhalten:

$$\begin{aligned} \Gamma(1, 2; 3) &= \delta(1, 2)\delta(1, 3) \\ &+ \int \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3) d(4, 5, 6, 7) \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$P(1, 2) = -i \int G(2, 3) G(4, 2) \Gamma(3, 4; 1) d(3, 4) \quad (2.76)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int W(1, 3) P(3, 4) v(4, 2) d(3, 4) \quad (2.77)$$

$$\Sigma(1, 2) = i \int W(1^+, 3) G(1, 4) \Gamma(4, 2; 3) d(3, 4) . \quad (2.78)$$

Zusammen mit der Dyson-Gleichung (2.63), die die nicht wechselwirkende Green-Funktion mit der wechselwirkenden verknüpft, ergibt sich damit ein Gleichungssystem aus fünf Integralgleichungen. Da ebenfalls fünf Größen zu berechnen sind, kann damit dieses Gleichungssystem im Prinzip selbstkonsistent gelöst werden. Im ersten Iterationsschritt wird mit einer im Rahmen der Hartree-Theorie nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0^H$  gestartet, d.h.  $\Sigma = 0$ . Damit ist die Vertex-Funktion ein Produkt von  $\delta$ -Funktionen. Für alle weiteren Iterationsschritte muss die Vertex-Funktion (2.75) berechnet werden. Aufgrund der darin enthaltenen Funktionalableitungen und des Integrals über vier Variablen ist die Berechnung nicht praktikabel und für realistische Systeme derzeit unmöglich. Als Ergebnis des selbstkonsistenten Zyklus wird die wechselwirkende Green-Funktion und die Selbstenergie erhalten. Diese enthalten alle Vielteilchen-Effekte des Systems.

### 2.4.5 $G_0W_0$ -Näherung

Die Berechnung der Vertex-Funktion ist, wie im letzten Abschnitt gezeigt, derzeit unmöglich. Für realistische Systeme muss daher bei Berechnung der Selbstenergie eine Näherung durchgeführt werden. Diese besteht darin mit einer mit Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Energien berechneten, nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0^{KS}$  zu starten<sup>6</sup> und keine Vertex-Korrekturen zu berücksichtigen. Darüber hinaus wird der selbstkonsistente Zyklus nach der ersten Iteration gestoppt, d.h. nach (2.78) wird über die Dyson-Gleichung keine wechselwirkende Green-Funktion berechnet. Die Gleichungen des ersten Iterationsschritts lauten:

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) \quad (2.79)$$

$$P_0(1, 2) = -iG_0^{KS}(1, 2)G_0^{KS}(2, 1) \quad (2.80)$$

$$W_0(1, 2) = v(1, 2) + \int W_0(1, 3)P_0(3, 4)v(4, 2)d(3, 4) \quad (2.81)$$

$$\Sigma(1, 2) = iG_0^{KS}(1, 2)W_0(1^+, 2) . \quad (2.82)$$

Die Selbstenergie ergibt sich damit als Produkt der nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0$  und der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_0$ . Daher wird diese Approximation der Selbstenergie  $G_0W_0$ -Näherung genannt. Mit Hilfe der Dyson-Gleichung lässt sich Selbstkonsistenz erzeugen: Wird die wechselwirkende Green-Funktion in der Berechnung der Selbstenergie selbstkonsistent berücksichtigt, dann spricht man von  $GW_0$ , wird darüber hinaus  $G$  verwendet um selbstkonsistent auch ein neue Polarisationsfunktion zu berechnen, so spricht man von  $GW$ . In dieser Arbeit wird keine selbstkonsistenz berücksichtigt, d.h. es wird durchgehend mit  $G_0W_0$  gearbeitet. In den Gleichungen (2.79) bis (2.82) ist  $P_0$  die nicht wechselwirkende Polarisationsfunktion. Diese beschreibt, wie im letzten Abschnitt erläutert, die Propagation

<sup>6</sup>Diese enthält damit Austausch und Korrelation bereits zu einem guten Teil.

eines nicht miteinander wechselwirkenden Elektron-Loch-Paars. Die abgeschirmte Wechselwirkung wird nach Gleichung (2.81) als geometrische Reihe in Termen des Coulomb-Potentials entwickelt. Die Summation wird exakt durchgeführt, indem nach Gleichung (2.72, 2.73) das Inverse der dielektrischen Funktion berechnet wird. Mit Feynman-Diagrammen lautet die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung:

$$\Sigma_{G_0W_0} = \text{---} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots,$$

Die durchgezogene Linie mit Pfeil entspricht der nicht wechselwirkenden Green-Funktion, die gestrichelte Linie der Coulomb-Wechselwirkung, die geschlängelte Linie der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und die Blase  $P_0$  aus Gleichung (2.80). Damit ergibt sich die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung aus dem Austausch der Hartree-Theorie plus dynamischer Korrelation, welche in diesem Rahmen dem ersten Glied einer Entwicklung von  $\Sigma$  in der abgeschirmten Wechselwirkung entspricht.

Da in der  $G_0W_0$ -Näherung weder Vertex-Terme berücksichtigt werden, noch Selbstkonsistent erreicht wird, stellt diese natürlich eine starke Approximation für die Selbstenergie dar, die näher zu diskutieren ist: Bezüglich der Vertex-Terme kann für Modell-Systeme gezeigt werden, dass höhere Terme sehr groß sind, sich aber anscheinend gegenseitig aufheben [70, 71]. Ohne Berücksichtigung der Vertex-Terme konnte für eine Reihe von Fragestellungen durch Lösen der Dyson-Gleichung Selbstkonsistenz im Rahmen der  $GW$ -Näherung erreicht werden. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass für die Berechnung einer guten Gesamtenergie [72] und für die Erhaltung der Teilchenzahl [73] Selbstkonsistenz erforderlich ist. Bezüglich der Quasiteilchen-Energien ergibt sich ein anderes Bild: Für Silizium beträgt die indirekte Bandlücke, berechnet mit nicht selbstkonsistentem  $G_0W_0$ , 1,21 eV [9] und stimmt gut mit dem experimentellem Werte von 1,17 eV [74] überein. Dagegen beträgt die indirekte Bandlücke mit selbstkonsistentem  $GW$  1,91 eV [75] und ist demnach zu groß. Allgemein ist heute akzeptiert, dass die Vernachlässigung der Vertex-Terme und der Selbstkonsistenz einen sich gegenseitig aufhebenden Effekt auf die Quasiteilchen-Energien haben [76]. Nicht selbstkonsistente  $G_0W_0$  liefert für eine Vielzahl von Materialien und Systeme exzellente Ergebnisse [77]. In Systemen, in denen die  $d$ -Elektronen eine entscheidende Rolle spielen, ist der Startpunkt im Pseudopotential-Ansatz von entscheidender Bedeutung [4, 78].

### 2.4.6 Quasiteilchen-Rechnung

Im letzten Abschnitt wurde die  $G_0W_0$ -Näherung der Selbstenergie erläutert. Sobald die Selbstenergie zugänglich ist, kann zusammen mit  $G_0$  über die Dyson-Gleichung die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  bestimmt werden. Aus dieser erhält man mit

der Spektralfunktion das Anregungsspektrum. Dieses Verfahren ist allerdings zur Berechnung der Bandstruktur nicht praktikabel. Deshalb wird Gleichung (2.61) unter Berücksichtigung der Zeitdifferenzen fouriertransformiert und die Spektraldarstellung der wechselwirkenden Green-Funktion (2.53) eingesetzt. Man erhält

$$(h_0(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r})) f_s(\mathbf{x}) + \int \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) f_s(\mathbf{x}') d^3 x' = \omega f_s(\mathbf{x}) . \quad (2.83)$$

Unter Berücksichtigung der Definition von  $h_0(\mathbf{r})$  als Einteilchen-Hamilton-Operator, Interpretation von  $\omega$  als Quasiteilchen-Energie und  $f_s(\mathbf{x})$  als Quasiteilchen-Wellenfunktion  $\phi_{nk}^{\text{QP}}$  wird damit die Quasiteilchen-Gleichung erhalten

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) + \int \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}') d^3 x' = \epsilon_{nk}^{\text{QP}} \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) . \quad (2.84)$$

In diesem Eigenwert-Problem ist die Selbstenergie nichtlokal, abhängig von der Quasiteilchen-Energie und nicht hermitisch. Damit sind Quasiteilchen-Energien nicht reell, und somit die Lebensdauer des Quasiteilchens endlich. Die Quasiteilchen-Gleichung ist strukturell ähnlich zur Kohn-Sham-Gleichung

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) = \epsilon_{nk}^{\text{KS}} \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) . \quad (2.85)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Selbstenergie durch das lokale Austausch-Korrelations-Potential ersetzt wird. Daher ist es möglich mit Störungstheorie erster Ordnung Korrekturen für die DFT-LDA-Energien

$$\begin{aligned} \epsilon_{nk}^{\text{QP}} &= \epsilon_{nk}^{\text{KS}} + \langle \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) | \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{x}) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} - \epsilon_s | \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}') \rangle \\ &= \epsilon_{nk}^{\text{KS}} + \Delta_{nk}^{\text{QP}} \end{aligned} \quad (2.86)$$

und DFT-LDA-Wellenfunktionen zu berechnen

$$\phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) = \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) + \sum_{n \neq m} \frac{\langle \phi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{x}) | \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} - \epsilon_s | \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}') \rangle}{\epsilon_{nk}^{\text{KS}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \phi_{m\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) . \quad (2.87)$$

Als Ergebnis werden die Quasiteilchen-Energien und Quasiteilchen-Wellenfunktionen erhalten. Hierin ist  $\Delta_{nk}^{\text{QP}}$  die Quasiteilchen-Korrektur der Energie. In den beiden letzten Gleichungen ist  $\epsilon_s$  ein Energieshift, der das chemische Potential der wechselwirkenden und nicht wechselwirkenden Green-Funktion aneinander anpasst. Dies würde in einer selbstkonsistenten Lösung über die Dyson-Gleichung automatisch geschehen. Die Anpassung  $\epsilon_s$  wurde zuerst von Hedin eingeführt [8], um einen gewissen Grad von Selbstkonsistenz zu simulieren. Für ein Modellsystem konnte gezeigt werden, dass  $\epsilon_s$  wichtig ist um Ladungserhaltung zu garantieren [73]. Da in Gleichung

(2.86) die Selbstenergie an der Quasiteilchen-Energie ausgewertet wird, muss diese selbstkonsistent gelöst werden.

Bezüglich der Energie liefert Störungstheorie erster Ordnung selbst für inhomogene Systeme wie Oberflächen eine Genauigkeit von besser als 0,1 eV [79]. Dieser Störungsansatz ist allgemein gültig, wenn  $\Delta_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}$  die Ordnung und Besetzung der Kohn-Sham-Zustände nicht ändert [79]. Bezüglich der Wellenfunktionen wurde für Kristallsysteme demonstriert, dass der Überlapp der DFT-LDA- mit der QP-Wellenfunktion praktisch 100% beträgt [80, 81]:

$$\langle \phi_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} | \phi_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}} \rangle \approx 1 . \quad (2.88)$$

Für diese Systeme muss (2.87) daher nicht ausgewertet werden. Im Gegensatz dazu ist, für sehr inhomogene Systeme wie Cluster oder Oberflächen, (2.88) oft nicht zutreffend [24, 79, 82]. Für Oberflächen sind die Unterschiede aber im quantitativen Bereich, d.h. die Knoten der Wellenfunktionen verschieben sich kaum und die Wellenfunktionen unterscheiden sich nur in der Amplitude. Dagegen ist die Berechnung der Quasiteilchen-Wellenfunktion absolut notwendig, wenn man Zustände beschreiben will, die in DFT-LDA nicht enthalten sind (z.B. Bildladungszustände) [82].

## 2.5 Zusammenfassung der Näherungslösungen

In diesem Kapitel wurden das quantenmechanische Vielteilchenproblem formuliert und die gängigsten Näherungslösungen zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung vorgestellt. In der Hartree- und Hartree-Fock-Theorie können die Einteilchen-Energien mit Hilfe des Koopmans' Theorem interpretiert werden. Da Korrelation in diesen Theorien nur unzureichend berücksichtigt ist, berechnet man eine im Vergleich zum Experiment zu große Bandlücke. Die genaue Interpretation der Einteilchen-Energien der DFT im Kohn-Sham-Formalismus ist Gegenstand der aktuellen Diskussion. Ein Konzept, in der das Anregungsspektrum enthalten ist, ist die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie. DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus in Kombination mit der Selbstenergiekorrektur im Rahmen der nicht selbstkonsistenten  $G_0W_0$ -Näherung liefert für eine Reihe von Halbleitern gute Ergebnisse für die elektronische Bandstruktur.

