

Kapitel 3

Numerische Implementierung

In diesem Kapitel wird die numerische Implementierung der in dieser Arbeit verwendeten Theorien, d.h. DFT und G_0W_0 , vorgestellt. Auf der Ebene von DFT werden aufgrund der historischen Entwicklung dieser Arbeit zwei verschiedene DFT-Programme verwendet:

- fhi98md [83]
- SFHIngX [84]

In beiden Programmen machen iterative Verfahren die numerisch aufwändige Diagonalisierung der vollständigen Kohn-Sham-Hamiltonmatrix unnötig. Diesen iterativen Methoden ist gemeinsam, dass eine Orthogonalisierung der Wellenfunktion nach jedem Schritt durchgeführt werden muss. Das schematische Flussdiagramm eines typischen DFT-Programms ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die zugrunde liegenden technischen Details sind Gegenstand des Kapitels 3.1. Mit dem fhi98md-Programm werden die Gesamtenergien und Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche in Abschnitt 5.1 berechnet. Alle anderen Rechnungen, insbesondere alle Bandstrukturrechnungen, werden mit dem SFHIngX-Programm durchgeführt.

Auf der Ebene von G_0W_0 wird ausschließlich die *space-time*-Methode [29] verwendet. Die dieser Arbeit zur Verfügung stehende Implementierung wurde für das kubische Material Silizium durchgeführt und getestet. Die technischen Details sind in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.5 enthalten. Im Gegensatz zu Silizium sind Oberflächen keine kubischen Systeme. Somit bestand eine der ersten Aufgaben dieser Arbeit darin, die *space-time*-Methode auf nicht kubische Systeme zu erweitern. Die hierfür durchgeführten Entwicklungen und Implementierungen sind Gegenstand des Abschnitts 3.2.6.

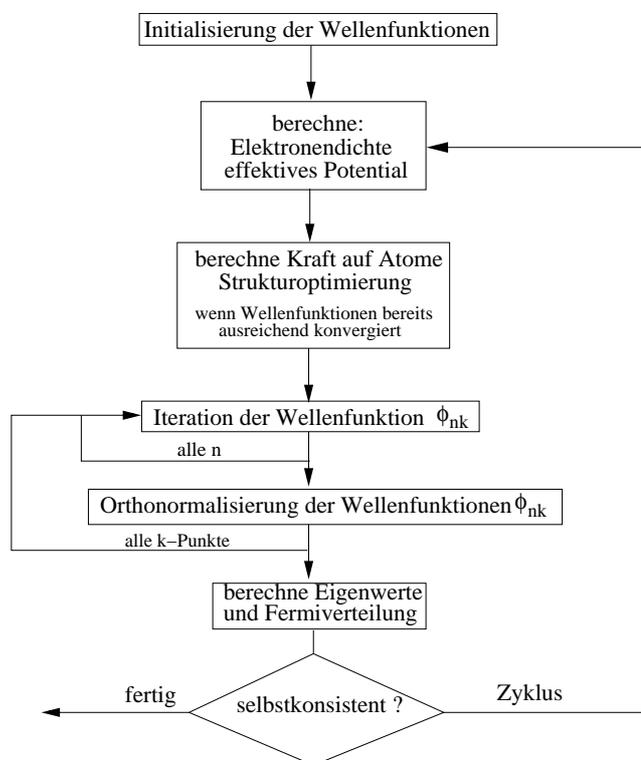


Abbildung 3.1: Flussdiagramm eines typischen DFT-Programms.

3.1 DFT

Aufgabe des DFT-Programms ist es, das in Abschnitt 2.3.4.2 hergeleitete Gleichungssystem (2.23-2.25), d.h. die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, die Grundzustandsenergie nach (2.27) zu berechnen und durch Strukturoptimierung die relaxierte bzw. rekonstruierte Oberfläche zu bestimmen.

3.1.1 Kohn-Sham-Gleichungen mit periodischen Randbedingungen

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden für eine Einheitszelle gelöst, die translationsinvariant gegenüber der Verschiebung um einen beliebigen Gittervektor

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

ist (hierin sind n_i ganze Zahlen und \mathbf{a}_i die Basisvektoren). Damit gilt für die Eigenzustände das Bloch-Theorem, d.h. sie haben die Form einer gitterperiodischen

Funktion multipliziert mit einer ebenen Welle

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \quad (3.2)$$

Hierin ist n der Bandindex und \mathbf{k} ein Wellenvektor im reziproken Raum. Für einen unendlich ausgedehnten Festkörper repräsentieren alle möglichen \mathbf{k} -Vektoren eine gute Quantenzahl. Aufgrund der Periodizität von $u_{n\mathbf{k}}$ läßt sich diese in einer Fourierreihe entwickeln und man erhält die, bezüglich der Integration über eine Einheitszelle mit Volumen Ω normierten, Eigenzustände

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} . \quad (3.3)$$

In dieser Gleichung ist \mathbf{G} ein reziproker Vektor $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ mit n_i ganzen Zahlen, \mathbf{b}_i ein reziproker Basisvektoren und $c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ die Entwicklungskoeffizienten der Eigenzustände. Damit werden die Eigenzustände und somit die Kohn-Sham-Wellenfunktionen in einer Basis aus ebenen Wellen entwickelt. Diese Basis hat den entscheidenden Vorteil, dass sie ein vollständiges Orthonormalsystem darstellt. In dieser Basis lauten die Kohn-Sham-Gleichungen (2.24)

$$\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{G}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \epsilon_{n\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle . \quad (3.4)$$

Hierin ist $v_{\text{eff}}(\mathbf{G})$ die Darstellung des effektiven Potentials im reziproken Raum. Für jeden \mathbf{k} -Vektor in der ersten Brillouinzone ergibt sich eine Matrixgleichung, welche durch Matrixdiagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix gelöst werden kann, wobei die Dimension der Matrizen gleich dem Quadrat der Anzahl an \mathbf{G} -Vektoren ist. Die Matrix $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle$ enthält die Entwicklungskoeffizienten $c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$. Die einzelnen Kohn-Sham-Gleichungen koppeln über die Ladungsdichte miteinander, die geschrieben wird als

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{BZ}} f_{n\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) |^2 d^3k . \quad (3.5)$$

Die Besetzungszahlen werden mit $f_{n\mathbf{k}}$ bezeichnet und ergeben sich aus der Fermi-Verteilung. Für Halbleiter gilt für die Besetzungszahlen $f_{n\mathbf{k}} = \Theta(\mu - \epsilon_{n\mathbf{k}})$. Damit sind alle Gleichungen, die notwendig sind, um die Kohn-Sham-Gleichung mit periodischen Randbedingungen zu lösen, angegeben. Da die Anzahl der \mathbf{k} - und \mathbf{G} -Vektoren aber unendlich ist, sind für die numerische Realisierung Näherungen nötig, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

3.1.1.1 Abschneideenergie

Die für die numerische Rechnung unumgängliche Näherung besteht darin, in der Entwicklung der Kohn-Sham-Wellenfunktionen sich auf eine endliche Anzahl von

ebenen Wellen und damit \mathbf{G} -Vektoren zu beschränken. Für diese gilt

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} \quad . \quad (3.6)$$

Hierin ist $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}$ die Abschneideenergie in Ry. Es werden also diejenigen \mathbf{G} -Vektoren in der Entwicklung berücksichtigt, die sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius $\sqrt{E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}}$ um den Mittelpunkt $-\mathbf{k}$ befinden. Die Anzahl der \mathbf{G} -Vektoren $N_{\mathbf{G}}$ ist durch die Proportionalitätsrelation

$$N_{\mathbf{G}} \propto [E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}]^{\frac{3}{2}} \quad (3.7)$$

gegebenen. Die Erhöhung der Abschneideenergie bewirkt eine bessere Beschreibung der Wellenfunktionen und führt schließlich zu einer niedrigeren Grundzustandsenergie. Die Abschneideenergie ist ein entscheidender Konvergenzparameter.

3.1.1.2 \mathbf{k} -Punktsatz

Um die im DFT-Formalismus alles entscheidende Dichte (3.5) zu berechnen, ist die Integration über die erste Brillouinzone nötig. Als Näherung wird die Integration durch eine diskrete Summe ersetzt. In dieser Arbeit wird die Methode von Monkhorst und Pack [85] zur Bestimmung des \mathbf{k} -Punktsatzes verwendet. Die Methode zeichnet sich durch die Angabe des ersten \mathbf{k} -Punktes in der ersten Brillouinzone $[k_1; k_2; k_3]$ und die Faltungskoeffizienten $n_1 \times n_2 \times n_3$ entlang der reziproken Basisvektoren $\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2; \mathbf{b}_3$ aus. Die Anzahl der reduzierten \mathbf{k} -Punkte ergibt sich als Produkt der Faltungskoeffizienten. Unter Anwendung der Symmetrioperationen des Systems wird aus dem reduzierten der kleinere irreduzible \mathbf{k} -Punktsatz erhalten. Da in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen keine Ströme fließen, gilt immer die Zeitinversionssymmetrie, d.h. es gilt z.B. $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n-\mathbf{k}}$. Nach Einführung des \mathbf{k} -Punktsatzes wird nun die Ladungsdichte mit einer diskreten Summe ausgewertet

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (3.8)$$

Hierin ist $N_{\mathbf{k}}$ die Anzahl an \mathbf{k} -Punkten und $\alpha_{\mathbf{k}}$ ein Gewichtungskoeffizient, der sich durch die Symmetriereduktion ergibt. Die Faltungskoeffizienten des \mathbf{k} -Punktsatzes sind ebenfalls ein entscheidender Konvergenzparameter.

3.1.2 Pseudopotentiale

Aufgrund der Knoten wird zur Beschreibung der Wellenfunktion in der Nähe des Atomkerns ein Basissatz mit vielen ebenen Wellen benötigt. Allerdings sind für eine chemische Bindung hauptsächlich die Valenzelektronen verantwortlich, deren Wellenfunktionen sehr glatt sind und deshalb weniger ebene Wellen als die in Kernnähe

benötigen. Dies motiviert den Einsatz von Pseudopotentialen, welche die Aufgabe haben, sowohl die Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander als auch die Wechselwirkung der Rumpf- und Valenzelektronen näherungsweise zu beschreiben. Das Pseudopotential wirkt auf eine knotenfreie, möglichst glatte Pseudovalenz-Wellenfunktion, für deren Entwicklung bedeutend weniger ebene Wellen erforderlich sind.

In dieser Arbeit wird ein Pseudopotential nach dem Schema von Hamann [86] verwendet, erzeugt mit dem Programm fhi98pp [87]. Zur Konstruktion wird zuerst eine All-Elektronen-Rechnung für das entsprechende Atom durchgeführt, d.h. die Kohn-Sham-Gleichungen werden selbstkonsistent gelöst. Die so erhaltenen Wellenfunktionen werden in den Radial- und Winkelanteil zerlegt

$$\phi_{nlm}^{\text{all}}(r) = u_{nl}^{\text{all}}(r)Y_{lm}(\varphi, \vartheta) . \quad (3.9)$$

Hierin ist n die Hauptquantenzahl, l die Drehimpuls-Quantenzahl und m die magnetische Quantenzahl. Für jede Drehimpulsquantenzahl der Valenzzustände wird nun ein effektives Pseudopotential v_l^{eff} konstruiert, welches auf die Pseudovalenz-Zustände ϕ^{ps} wirkt

$$\phi_{nlm}^{\text{ps}}(r) = u_{nl}^{\text{ps}}(r)Y_{lm}(\varphi, \vartheta) . \quad (3.10)$$

Der radiale Anteil der Pseudo-Wellenfunktion wird an den radialen Anteil der Allelektronen-Wellenfunktion so angepasst, dass

1. die Pseudo-Wellenfunktion und die All-Elektronen-Wellenfunktion die gleichen Eigenwerte ergeben,
2. der Radialanteil der Pseudo-Wellenfunktion mit dem Radialanteil der Allelektronen-Wellenfunktion außerhalb des durch den Rumpfbereich charakterisierten Radius r_l^c übereinstimmt,
3. sich eine knotenfreie radiale Pseudo-Wellenfunktion ergibt, und
4. die im Rumpfbereich eingeschlossene Elektronenladung erhalten bleibt (Normerhaltung).

Das effektive Pseudopotential enthält die Hartree-Wechselwirkung der Rumpf- und Valenzelektronen sowie das gemeinsame Austausch-Korrelationspotential. Um die Beiträge der Valenzelektronen explizit in einer Festkörperrechnung zu berücksichtigen, wird das Hartree- und XC-Potential der Valenzelektronen aus dem effektiven Pseudopotential v_l^{eff} herausgezogen, und man erhält das gesuchte ionische Pseudopotential v_l^{ps} . Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Ersatz der Kohn-Sham-Wellenfunktion und des Rumpfpotentials durch eine Pseudo-Wellenfunktion und ein Pseudopotential. Von besonderer Bedeutung für das Funktionieren des Pseudopotentialkonzeptes ist die Transferierbarkeit der für Atome entwickelten Pseudopotentiale

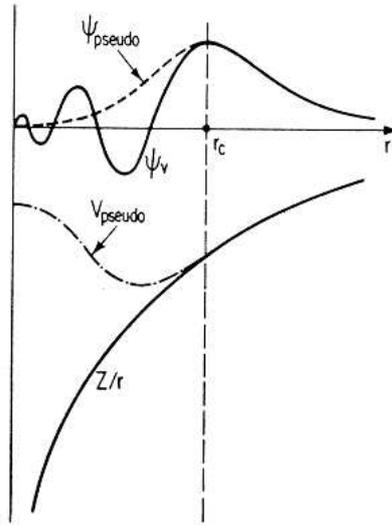


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung für den Ersatz der Allelektronen-Wellenfunktion und des Rumpfpotential durch eine Pseudo-Wellenfunktion und ein Pseudopotential. Die Abbildung ist [88] entnommen.

in verschiedenen chemischen Umgebungen. Eine besonders kritische Größe ist der Abschneideradius r_l^c . Je größer dieser Wert ist, umso weniger ebene Wellen werden für die Entwicklung der Pseudo-Wellenfunktion benötigt. Dafür kommt es aber zu Abweichungen von der All-Elektronen-Wellenfunktion im Bereich der chemischen Bindung. Dies reduziert die Transferierbarkeit.

Da eine Rechnung in der eine Aufteilung in einen Rumpf- und Valenzbereich stattfindet nicht besser sein kann als die Genauigkeit mit der die Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzbereich beschrieben wird, wird für die Erzeugung des Pseudopotentials und in der eigentlichen DFT-Rechnung die gleiche Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional verwendet. Da nach Durchführung einer G_0W_0 -Rechnung nur der Valenzbereich korrigiert wird, stellt dies ein konzeptionelles Problem bei der Verwendung von Pseudopotentials in G_0W_0 -Rechnungen da. Um den Einfluss dieses Problems zu dämpfen kann man entweder den Rumpfbereich immer kleiner machen, oder bei der Erzeugung des Pseudopotentials Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional verwenden, die deutlich über LDA und GGA hinausgehen, z.B. EXX. Die Strategien wurden für II-VI Materialien und Nitride aus der dritten Hauptgruppe vor kurzem im Detail diskutiert [4].

3.1.3 Berechnung der Gesamtenergie

Wenn die Grundzustandsdichte n_0 bekannt ist, lässt sich die Gesamtenergie für feste Kernkoordinaten durch Auswertung des Energiefunktional

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ps}[n] + E_{KK}, \quad n \rightarrow n_0 \quad (3.11)$$

bestimmen. Hierin sind die einzelnen Energiebeiträge von links nach rechts: Beitrag der kinetischen Energie, Hartree-Energie, Austausch-Korrelationsenergie, Energiebeiträge des Pseudopotentials und Energiebeitrag der Kern-Kern-Wechselwirkung. In dieser Arbeit wird die Austausch-Korrelationsenergie im Rahmen der Näherung der lokalen Dichte LDA (vergleiche 2.3.4.3) berechnet.

3.1.4 Berechnung der Kräfte auf Atome zur Strukturoptimierung

Für die Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der Kernkoordinaten benötigt man die auf die Atome wirkenden Kräfte. Diese ergeben sich als die negative Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}_A . Die auf das A -te Atom wirkende Kraft beträgt demzufolge

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} (E_{KK} + E_{ps}) = -\mathbf{F}_A^{KK} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \int v_{ps}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (3.12)$$

Daraus folgt

$$\mathbf{F}_A = -\mathbf{F}_A^{KK} - \int \frac{\partial v_{ps}}{\partial \mathbf{R}_A} n(\mathbf{r})d^3r - \int v_{ps} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_A} d^3r \quad (3.13)$$

Damit ist ersichtlich, dass die Kraft auf ein Atom über den dritten Term in Gleichung (3.13) auch von der Ladungsdichte abhängt. Dieser dritte Term heißt Variationskraft. Im Fall einer Basis aus ebenen Wellen verschwindet dieser bei vollständig erreichter Selbstkonsistenz der Elektronendichte. Die anderen Energieterme in (3.11) hängen ebenfalls von der Dichte ab, und es ergeben sich auch hier zusätzliche Kraftbeiträge bei nicht erreichter Selbstkonsistenz der Elektronendichte. Im Fall der Selbstkonsistenz verschwinden diese ebenfalls. Ausgehend von einer Startkonfiguration der Kerne wird mit Hilfe der berechneten Kräfte iterativ die Gleichgewichtsgeometrie bestimmt. Dies bedeutet die Atome entlang der Kraftvektoren so lange zu verschieben, bis die Kräfte verschwinden. Aus den oben genannten Gründen ist es für die Strukturoptimierung von großer Bedeutung, vor jedem Strukturschritt der Kerne eine ausreichende Selbstkonsistenz der Elektronendichte erreicht zu haben.

3.2 G_0W_0

Aufgabe des G_0W_0 -Programms ist es, die Gleichungen von Hedin in der G_0W_0 -Näherung (siehe Abschnitt 2.4.5) möglichst effizient zu lösen und die Selbstenergie zu berechnen. Bevor auf die verschiedenen Strategien eingegangen wird, werden die zu lösenden Gleichungen kurz dargestellt. Die nicht wechselwirkende Green-Funktion wird analog zu Gleichung (2.55) mit Kohn-Sham Wellenfunktionen und Eigenwerten im Rahmen der LDA-Näherung berechnet

$$G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n, \mathbf{k}}^{\text{all}} \frac{\phi_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_{n\mathbf{k}}^{*\text{KS}}(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \text{sgn}(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \mu) i \eta} . \quad (3.14)$$

Die Summe läuft über alle besetzten und unbesetzten Bänder. Die Gleichungen für die nicht wechselwirkende Polarisationsfunktion P_0 , die dielektrische Funktion ε , die abgeschirmte Wechselwirkung W_0 und die Selbstenergie Σ lauten¹

$$P_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = -\frac{2i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega' - \omega) d\omega' \quad (3.15)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') P_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; \omega) d^3r'' \quad (3.16)$$

$$W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') d^3r'' \quad (3.17)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') e^{i\omega'\delta} d\omega' . \quad (3.18)$$

In jeder dieser vier Gleichungen gibt es eine Faltung, die quadratisch mit der Anzahl an Diskretisierungspunkten für den Orts- bzw. Frequenzraum skaliert. Der traditionelle Ansatz diese Gleichungen zu lösen ist die vollständige Formulierung im reziproken Raum [80]. Hierin skalieren die Gleichungen für P_0 und Σ allerdings mit der vierten Potenz bezüglich der Anzahl an ebenen Wellen $N_{\mathbf{G}}$ zur Entwicklung der Wellenfunktion ϕ (siehe Gleichung 3.3) und quadratisch mit der Anzahl an Diskretisierungspunkten auf der Frequenzachse N_{ω} [29]. Im folgenden wird die *space-time*-Methode vorgestellt, die ein deutlich besseres Skalierungsverhalten aufweist: quadratisch bis kubisch² mit $N_{\mathbf{G}}$ und quadratisch mit N_{ω} .

¹Im Vergleich zu Abschnitt 2.4.5 sind die Gleichungen unter Berücksichtigung der Zeitdifferenz in die Frequenzdomäne fouriertransformiert, und es wird kein Spin berücksichtigt.

²Streng genommen skalieren einige Schritte in der *space-time*-Methode kubisch, diese sind aber selbst für die größten in dieser Arbeit untersuchten Systeme nicht zeitbestimmend. Auf diesen Punkt wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch einmal eingegangen.

3.2.1 Die *space-time*-Methode

Die ursprüngliche Idee der *space-time*-Methode ist in [89], die Details der technischen Umsetzung und Weiterentwicklungen sind in [29] und [90] veröffentlicht. Die Hauptidee der *space-time*-Methode ist es, die Faltungen in den Gleichungen (3.15) bis (3.18) durch Multiplikationen im Fourierraum zu ersetzen. Für den Wechsel zwischen den Darstellungen werden schnelle Fouriertransformationen (FFT's) verwendet, die wie $N_{\mathbf{G}} \ln N_{\mathbf{G}}$ skalieren. Des Weiteren wird die imaginäre Frequenz- und Zeitachse verwendet, auf der die zu diskretisierenden Funktionen deutlich glatter als auf der reellen Achse sind. Die im folgenden formulierten Gleichungen sind nur für Systeme mit einer Bandlücke gültig, für die eindeutig zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen unterschieden werden kann. In diesem Kapitel wird zunächst der *ist*-Zustand in der Entwicklung der *space-time*-Methode skizziert. In Abschnitt 3.2.6 werden dann die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen dargestellt, um diese Methode auf nicht kubische Systeme wie Oberflächen anzuwenden.

Bevor die Gleichungen im einzelnen angegeben werden, wird erläutert, wie die nichtlokalen Funktionen G_0 , P_0 , ε , W_0 und Σ , zusammenfassend mit $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bezeichnet, diskretisiert werden. Sowohl \mathbf{r} als auch \mathbf{r}' sind auf die Einheitszelle (UC=unit cell) beschränkt. Um die Nichtlokalität zu beschreiben, die in der Regel nicht innerhalb einer Einheitszelle abfällt, wird die Wechselwirkungszelle (IC=interaction cell) eingeführt, die sich durch Verschieben eines Ortsarguments um einen Gittervektor \mathbf{R} ergibt

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}) =: F_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad . \quad (3.19)$$

Damit ist jede noch so langreichweitige Nichtlokalität beschreibbar. Da sowohl \mathbf{r}, \mathbf{r}' als auch \mathbf{R} auf einem äquidistanten Gittern diskretisiert sind, kann mit der schnellen Fouriertransformation zwischen den Darstellungen gewechselt werden. Die fouriertransformierte Form von \mathbf{r} und \mathbf{R} im reziproken Raum lautet

$$\mathbf{r} \xleftrightarrow{\text{FFT}} \mathbf{G} \quad \text{und} \quad \mathbf{R} \xleftrightarrow{\text{FFT}} \mathbf{k} \quad . \quad (3.20)$$

Hierin ist \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor und \mathbf{k} ein auf die erste Brillouinzone (BZ) beschränkter Vektor im reziproken Raum. In diesem Raum gilt für die nichtlokalen Funktionen

$$F(\mathbf{G}, \mathbf{G}' + \mathbf{k}) =: F_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad . \quad (3.21)$$

Zum Teil werden die nichtlokalen Funktionen auch in einer gemischten Schreibweise (*mixed-space*) formuliert: z.B. $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Die Details der Fouriertransformationen zwischen den verschiedenen Darstellungen befinden sich in Anhang B. Unter Ausnutzung der Symmetrie des Systems ist es möglich, immer eines der Argumente auf den irreduziblen Teil zu beschränken. Der Einfachheit halber wird in den in dieser Arbeit angegebenen Formeln auf die Unterscheidung zwischen reduzierbarem und irreduzierbarem Teil durchgehend verzichtet. Für die Diskretisierung der imaginären

Frequenz- und Zeitachse werden Gauss-Legendre Gitter verwendet, für die die Fouriertransformation mit Gauss-Legendre-Integration (GLI) ausgewertet wird. Die GLI skaliert quadratisch mit der Anzahl der Stützpunkte.

Auf diese Weise diskretisiert ergibt sich für die Berechnung der nicht wechselwirkenden Green-Funktion in der gemischten Darstellung³

$$G_{\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = \begin{cases} +i \sum_v^{\text{occ}} \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{\epsilon_{v\mathbf{k}}\tau}, & \tau > 0, \\ -i \sum_c^{\text{unocc}} \phi_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{\epsilon_{c\mathbf{k}}\tau}, & \tau < 0. \end{cases} \quad (3.22)$$

Die Summe läuft über alle besetzten (unbesetzten) Zustände für positive (negative) τ . Das Fermi-Niveau wird so gewählt, dass die besetzten Zustände immer negative und die unbesetzten Zustände immer positive Energien haben. In dieser Darstellung wird der große Vorteil der imaginären Zeit- und Frequenzachse deutlich: Statt einer oszillierenden Sinusfunktion ist nur eine schnell abfallende Exponentialfunktion zu diskretisieren. Für die nicht wechselwirkende Green-Funktion und damit für das G_0W_0 *space-time*-Programm ergeben sich die drei Haupt-Konvergenzparameter:

- **k-Punktsatz:** Bestimmt die Größe der Wechselwirkungszelle zur Beschreibung der nicht lokalen Funktionen.
- **Abschneideenergie $E_{\text{cut}}^{\text{GW}}$:** Bestimmt die Anzahl an \mathbf{G} -Vektoren in der G^2 -Kugel zur Entwicklung der Wellenfunktionen in Green-Funktion (3.22).
- **Abschneideenergie der Bänder $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}}$:** Bestimmt die Energie des höchsten unbesetzten Bands in der Entwicklung der Green-Funktion (3.22).

Nach Fouriertransformation der Green-Funktion in den Ortsraum werden die Gleichungen (3.15) bis (3.18) im Fourierraum berechnet

$$P_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = -2iG_{\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) G_{-\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -i\tau) \quad (3.23)$$

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') P_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) \quad (3.24)$$

$$W_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) \quad (3.25)$$

$$\Sigma_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = iG_{\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) W_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) . \quad (3.26)$$

Im Gegensatz zu den Faltungen im Orts- und Frequenzraum sind durch den Wechsel zwischen Orts- und reziproken Raum sowie imaginärer Zeit und Frequenz nur Multiplikationen im Fourierraum auszuwerten. Damit skalieren alle Gleichungen, bis auf die Inversion der dielektrischen Matrix, quadratisch mit $N_{\mathbf{G}}$ und linear mit N_{ω} .

³Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die Indexe 0 weggelassen. Es ist klar, dass nicht selbstkonsistentes G_0W_0 verwendet wird.

Die Inversion skaliert kubisch mit $N_{\mathbf{G}}$. In den oben angegebenen Gleichungen ist $v_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ das in den reziproken Raum transformierte und dort diagonale Coulomb-Potential

$$v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}|} \quad \xleftrightarrow{\mathcal{F}} \quad v_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} . \quad (3.27)$$

Um mit einer hermiteschen Matrix arbeiten zu können, wird die symmetrisierte Form der dielektrischen Matrix $\tilde{\epsilon}$ [91] verwendet, für die das Coulomb-Potential folgende Form hat

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} . \quad (3.28)$$

Ist die Selbstenergie nach Gleichung (3.26) berechnet, wird unter Verwendung der Fourierinterpolation der Erwartungswert für Wellenfunktionen an beliebigen \mathbf{k} -Punkten ausgewertet

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}(i\tau) = \langle \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Sigma_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \rangle . \quad (3.29)$$

Gleichung (3.29) ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme zeitbestimmend und skaliert quadratisch mit $N_{\mathbf{G}}$. Daher skaliert die *space-time*-Methode, trotz der kubischen Skalierung der Inversion, insgesamt quadratisch. Für sehr große Systeme wird die Methode aber schließlich kubisch skalieren. Dass die Selbstenergiematrix an beliebigen \mathbf{k} -Punkten ausgewertet werden kann, ist insbesondere für Bandstrukturrechnungen ein großer Vorteil. Nach Fouriertransformation auf die imaginäre Frequenzachse wird nach Anpassung an eine Modellfunktion

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}(i\omega) \simeq a_{n\mathbf{k}}^0 + \sum_{i=1}^n \frac{a_{n\mathbf{k}}^i}{i\omega - b_{n\mathbf{k}}^i} \quad (3.30)$$

(analytische Fortsetzung) die Selbstenergie als Funktion der reellen Energie $\Sigma(\epsilon_{n\mathbf{k}})$ erhalten. Diese wird verwendet, um nach Gleichung (2.86) die Quasiteilchen-Korrektur zu berechnen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Berechnung der dielektrischen Matrix und der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum numerisch vorteilhaft ist. Allerdings ist aus Symmetriegründen der Γ -Punkt⁴ immer im \mathbf{k} -Punktsatz enthalten. Da das Coulomb-Potential am Γ -Punkt für \mathbf{G} oder \mathbf{G}' gleich Null divergiert [vergleiche Gleichung (3.28)], kommt es bei der Berechnung der dielektrischen Matrix zu einem Grenzwertproblem und der abgeschirmten Wechselwirkung zu einem Singularitätsproblem. Diese werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

⁴Der Γ -Punkt entspricht dem Ursprung im reziproken Raum, d.h. $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

3.2.2 Berechnung der dielektrischen Matrix

Das Grenzwertproblem der dielektrischen Matrix ist ein numerisches Artefakt, erzeugt durch die Formulierung im reziproken Raum. Es kann analytisch gezeigt werden, dass das Grenzwertproblem bei Auswertung der dielektrischen Funktion im Ortsraum nicht vorhanden ist [29]. Um diese Eigenschaft auch bei der Berechnung im reziproken Raum beizubehalten, wird das Grenzwertproblem der dielektrischen Matrix für \mathbf{k} gleich dem Γ -Punkt zunächst analysiert. Betrachtet man den Grenzwert \mathbf{q} gegen Null⁵, so sind der Kopf (H , $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$) und die Flügel (\mathbf{w} , $\mathbf{G} = 0$, $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$) der dielektrischen Matrix

$$\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\mathbf{G}') \\ \mathbf{w}_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}) & \mathbf{B}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

proportional zu

$$H_{\mathbf{q}} \sim \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \quad w_{\mathbf{q}} \sim \frac{1}{|\mathbf{q}|} . \quad (3.32)$$

Der Grenzwert \mathbf{q} gegen Null ist nicht definiert. Um dieses Problem zu beheben, ist es nötig, einen bezüglich \mathbf{q} analytischen Ausdruck der Polarisierbarkeit herzuleiten. Die Potenzen in \mathbf{q} werden sich dann exakt mit der Divergenz des Coulomb-Potentials aufheben. Dieses Vorgehen entspricht der Behandlung in [91, 92]. Um diesen Ausdruck abzuleiten, wird aus der Green-Funktion (3.22) zunächst ein Ausdruck für die Polarisierbarkeit nach Gleichung (3.23) hergeleitet. Nach Fouriertransformation in den gemischten Raum und imaginärer Frequenz wird unter Berücksichtigung der Definition der δ -Funktion

$$P_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega) = - \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') u_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}') u_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \\ \times e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{2(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})}{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} . \quad (3.33)$$

erhalten. Um einen analytischen Ausdruck bezüglich \mathbf{q} zu erhalten wird $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie⁶ für die Wellenfunktionen verwendet

$$u_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_{m\mathbf{k}} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (3.34)$$

⁵Um eindeutig von den \mathbf{k} -Punkten zu unterscheiden, die einen definierten Wert haben, wird für die Grenzwertbetrachtung das Symbol \mathbf{q} verwendet.

⁶Störungstheorie erster Ordnung der Wellenfunktionen bezüglich \mathbf{q} für eine im reziproken Raum formulierte Eielektronen-Schrödinger-Gleichung. Hierin ist \mathbf{p} der Impulsoperator $-i\nabla$.

Nach Ausnutzung dieser Störungstheorie und nach Fouriertransformation in den reziproken Raum lässt sich die Polarisierbarkeit schreiben als

$$\begin{aligned}
 P_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) &= -\frac{4}{\Omega_{\text{BZ}}\Omega} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})}{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} \\
 &\times \int_{\text{UC}} d^3r' e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \left[u_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \mathbf{q} \cdot \sum_{n \neq c} \frac{\langle \phi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \right] \\
 &\times \int_{\text{UC}} d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left[u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \sum_{n \neq c} \frac{\langle \phi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \right].
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Aus diesem Ausdruck, der nun bezüglich \mathbf{q} analytisch ist, werden zusammen mit der Definition der dielektrischen Matrix (3.24) Formeln für den Kopf und die Flügel der dielektrischen Matrix hergeleitet. Unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsrelation der Wellenfunktion wird für den Kopf erhalten

$$\begin{aligned}
 H_{\mathbf{q}} &= \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{q}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}; i\omega) \\
 &= 1 + \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \cdot \frac{16\pi}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \odot \langle \phi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{v\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) ((\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2)} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}.
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

Für den Kopf ist die Polarisierbarkeit proportional zu \mathbf{q}^2 und hebt damit die Singularität des Coulomb-Potentials auf. \odot bezeichnet das dyadische Produkt zweier Vektoren. Von links und von rechts wirkt auf dieses dyadische Produkt der Richtungsvektor $\mathbf{d}_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$. In Matrixschreibweise ergibt sich für den Kopf

$$H_{\mathbf{q}} = \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T \mathbf{F} \mathbf{d}_{\mathbf{q}}. \tag{3.37}$$

Hierin ist F eine hermitesche 3×3 -Matrix

$$F_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi^2} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | p^\alpha | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{c\mathbf{k}} | p^\beta | \phi_{v\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) ((\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2)}, \tag{3.38}$$

die von den Richtungen α und β des Impulsoperators abhängt. Diese Matrix entspricht physikalisch dem makroskopischen dielektrischen Tensor [93] unter Vernachlässigung der lokalen Feldeffekte⁷. Die Abhängigkeit von der Richtung des Impulsoperators entspricht der Abhängigkeit der dielektrischen Konstante von der Richtung des angelegten Felds. Unter Anwendung einer geeigneten Hauptachsen-Transformation ist F reell diagonal. Damit erhält man das wichtige Resultat: Das Grenzwertproblem

⁷Die lokalen Feldeffekte beschreiben Inhomogenitäten auf der mikroskopischen Skala, d.h. durch das externe Feld erzeugte mikroskopische Fluktuationen auf atomarer Ebene [93].

im Kopf der dielektrischen Matrix lässt sich durch $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie beheben. Allerdings ist der Grenzwert gegen Null richtungsabhängig. Diese Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Matrix wurde bereits von Baldereschi und Tosatti [94] erwähnt und diskutiert.

Für den Flügel ergibt sich aus Gleichung (3.31) und (3.35), wieder unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Wellenfunktionen und nach Bestimmung des Grenzwerts

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_q(\mathbf{G}) &= \lim_{q \rightarrow 0} \tilde{\varepsilon}_q(\mathbf{G}, \mathbf{0}; i\omega) \\ &= -\frac{2}{\pi^2 |\mathbf{G}|} \int_{\text{UC}} d^3r \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{p} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \mathbf{d}_q}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Wie der Kopf ist auch der Flügel richtungsabhängig. In Matrixschreibweise erhält man die Formulierung

$$\mathbf{w}_q(\mathbf{G}) = \mathbf{U}(\mathbf{G}) \mathbf{d}_q . \quad (3.40)$$

Hierin ist $\mathbf{U}(\mathbf{G})$ eine $(N_{\mathbf{G}} \times 3)$ -Matrix

$$U_\alpha(\mathbf{G}) = -\frac{2}{\pi^2 |\mathbf{G}|} \int_{\text{UC}} d^3r \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | p^\alpha | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} , \quad (3.41)$$

die von der Richtung α des Impulsoperators abhängt. Da dies der Flügel der symmetrisierten Matrix ist, kann keine direkte physikalische Bedeutung angegeben werden. Für eine nicht symmetrisierte Matrix würde der Flügel physikalisch der von der Richtung des angelegten Felds abhängigen mikroskopischen dielektrischen Funktion entsprechen.

Sowohl die Matrix \mathbf{F} als auch \mathbf{U} zeigen aufgrund des Quadrats der Eigenenergien im Nenner eine deutlich langsamere Konvergenz bezüglich des \mathbf{k} -Punktsatzes als die nicht wechselwirkende Green-Funktion (3.22). Daher wird der Kopf und der Flügel der dielektrischen Matrix separat von der Green-Funktion berechnet.

Damit ist gezeigt, dass das durch die Singularität des Coulomb-Potentials im reziproken Raum hervorgerufene Grenzwertproblem durch Verwendung der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie behoben werden kann. Allerdings ist nun die Richtungsabhängigkeit des Grenzwerts zu berücksichtigen.

3.2.3 Invertierung der dielektrischen Matrix

Bis hierher wurden die durch die Divergenz des Coulomb-Potentials hervorgerufenen Probleme exakt behandelt. Die Richtungsabhängigkeit des Kopfs und des Flügels der dielektrischen Matrix kann noch bis zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum vollständig durchgeführt werden. Sobald aber die FFT

der abgeschirmten Wechselwirkung in den Ortsraum durchgeführt werden soll, muss z.B. im Kopf der Matrix ein Skalar und nicht eine Matrix stehen. Daher wird in der *ist*-Implementierung des *space-time*-Programms die Richtungsabhängigkeit nach der Inversion der dielektrischen Matrix entfernt. Die Inversion wird blockweise [95] durchgeführt, d.h. Kopf, Flügel und Rumpf werden separat invertiert und dann zur inversen Matrix zusammengesetzt. Die Ausdrücke für den Kopf, Flügel und Rumpf der inversen dielektrischen Matrix werden durch Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}^{-1} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \\ \mathbf{w}_{\mathbf{q}} & \mathbf{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H'_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}'_{\mathbf{q}}{}^{\dagger} \\ \mathbf{w}'_{\mathbf{q}} & \mathbf{B}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

erhalten:

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{H_{\mathbf{q}} - \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}} \quad (3.43)$$

$$\mathbf{w}'_{\mathbf{q}} = -\mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}H'_{\mathbf{q}} \quad (3.44)$$

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B}^{-1} - \mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}\mathbf{w}'_{\mathbf{q}}{}^{\dagger} . \quad (3.45)$$

Um die Richtungsabhängigkeit zu entfernen, wird nach der Inversion über die Raumrichtungen gemittelt. Dies ist für kubische Systeme wie Silizium exakt. Für den Kopf der inversen dielektrischen Matrix ergibt sich unter der Voraussetzung einer symmetrisch diagonalen Matrix F und unter Berücksichtigung von (3.37) und (3.40)

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T(\mathbf{F} - \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{U})\mathbf{d}_{\mathbf{q}}} = \frac{1}{\mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T\mathbf{L}\mathbf{d}_{\mathbf{q}}} \quad (3.46)$$

$$\approx H'_{\mathbf{M}} = \sum_{i=1}^3 \frac{L_{ii}^{-1}}{3} . \quad (3.47)$$

Hierin entspricht die Matrix \mathbf{L} dem makroskopischen dielektrischen Tensor unter Berücksichtigung der lokalen Feldeffekte. Für den Rumpf der inversen Matrix gilt, wiederum unter der Voraussetzung dass \mathbf{F} reell diagonal ist

$$\mathbf{B}'_{\mathbf{q}} = \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{B}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{d}_{\mathbf{q}} \odot \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{U})^{\dagger}H'_{\mathbf{q}} = \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{S}\mathbf{d}_{\mathbf{q}} \odot \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T\mathbf{S}^{\dagger}H'_{\mathbf{q}} \quad (3.48)$$

$$\approx \mathbf{B}'_{\mathbf{M}} = \mathbf{B}^{-1} + \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{S}_i \odot \mathbf{S}_i^{\dagger}H'_{\mathbf{M}}}{3} . \quad (3.49)$$

Für kubische und alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind die lokalen Feldeffekte für den Rumpf der inversen dielektrischen Matrix sehr klein. Damit hat die Mittelung keinen signifikanten Einfluss. Für die Flügel der inversen Matrix gilt: Da $\mathbf{w}_{\mathbf{q}}$ und damit nach (3.44) auch $\mathbf{w}'_{\mathbf{q}}$ antisymmetrisch gegenüber \mathbf{q} ist, mitteln sich die Flügel der inversen dielektrischen Matrix bei der Fouriertransformation $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{R}$

heraus. Die Flügel der inversen dielektrischen Matrix werden deshalb auf Null gesetzt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Richtungsabhängigkeit des Grenzwerts in der *ist*-Implementierung nach Berechnung der inversen dielektrischen Matrix durch Mittelung entfernt wird. Dies ist für kubische Systeme wie Silizium-Kristall exakt. Für alle anderen Systeme muss insbesondere die Gültigkeit der Näherung (3.47) überprüft werden. Diese Diskussion ist Gegenstand von Abschnitt 3.2.6.

3.2.4 Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung

Da die Flügel der inversen dielektrischen Matrix auf Null gesetzt werden können, gibt es bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung nur noch ein Singularitätsproblem für den Kopf. Um dieses zu behandeln, wird die inverse dielektrische Matrix zerlegt und die abgeschirmte Wechselwirkung getrennt berechnet

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{4\pi\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} & (3.50) \\ &= \frac{4\pi(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') - H'_M\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'})}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} + \frac{4\pi(H'_M - 1)\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} + \frac{4\pi\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \\ &= W_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + W_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + W_{\mathbf{k}}^{(3)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') . \end{aligned}$$

Da aus der Diagonalen der inversen dielektrischen Matrix H'_M herausgezogen wird, ist, sofern (3.47) exakt gilt, $W^{(1)}$ nicht mehr singulär und kann numerisch mit FFT's in den Ortsraum transformiert werden. Der im reziproken Raum zunächst singuläre Term $W^{(2)}$ wird unter Verwendung der Fouriertransformationen aus Anhang B analytisch in den Ortsraum transformiert:

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{H'_M - 1}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R})} \quad (3.51)$$

$$= (H'_M - 1)v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.52)$$

Das Integral geht über den gesamten reziproken Raum. Man erhält, dass $W^{(2)}$ dem mit $(H'_M - 1)$ multiplizierten Coulomb-Potential entspricht. Damit entspricht $W^{(3)}$ im Ortsraum ebenfalls dem Coulomb-Potential. Somit ergibt sich für die abgeschirmte Wechselwirkung im Ortsraum

$$W_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = W_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.53)$$

Aus $W^{(1)}$ und $W^{(2)}$ wird zusammen mit G_0 der Korrelationsteil der Selbstenergie Σ_c und aus dem Coulomb-Potential und G_0 (für $i\tau = 0$) der Austauschteil der Selbstenergie Σ_x berechnet⁸.

⁸Die Trennung in Austausch- und Korrelationsteil der Selbstenergie wird durchgeführt, weil Σ_x deutlich einfacher zu berechnen ist als Σ_c . Dies ermöglicht einen Effizienzgewinn, wenn für Σ_x

3.2.5 Zusammenfassung *space-time*-Methode

Die *space-time*-Methode ist eine effiziente Formulierung der G_0W_0 -Gleichungen von Hedin. Um den Ablauf möglichst übersichtlich darzustellen, zeigt Abbildung 3.3 ein Flussdiagramm des Programms. Ausgangspunkte sind die nicht wechselwirkende Green-Funktion sowie das separat berechnete Coulomb-Potential im Orts- und im reziproken Raum. Vollständig im Ortsraum wird aus dem Coulomb-Potential und der Green-Funktion der Austauschanteil der Selbstenergie konstruiert. Die dielektrische Matrix wird aus der Polarisierbarkeit im reziproken Raum berechnet und invertiert. Für den Γ -Punkt wird der Kopf und die Flügel, wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, separat behandelt. Um die abgeschirmte Wechselwirkung zu berechnen, wird der Kopf der inversen dielektrischen Matrix aus der Diagonalen herausgezogen und, wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt, getrennt in den Ortsraum Fouriertransformiert. Aus der abgeschirmten Wechselwirkung im Ortsraum wird zusammen mit der Green-Funktion der Korrelationsanteil der Selbstenergie berechnet. Nach Berechnung des Erwartungswerts mit beliebigen Wellenfunktionen wird nach Gauss-Legendre-Integration auf der imaginären Frequenzachse und analytischer Fortsetzung die Quasiteilchen-Korrektur berechnet. Die Konvergenzparameter des *space-time*-Programms lauten:

- **k**-Punktsatz: Bestimmt die Größe der Wechselwirkungszelle zur Beschreibung der nicht lokalen Funktionen.
- Abschneideenergie E_{cut}^{GW} : Bestimmt die Anzahl an \mathbf{G} -Vektoren in G^2 -Kugel zur Entwicklung der Wellenfunktionen in Green-Funktion (3.22).
- Abschneideenergie der Bänder $E_{\text{band-cut}}^{GW}$: Bestimmt die Energie des höchsten unbesetzten Bands in der Entwicklung der Green-Funktion (3.22).

Der **k**-Punktsatz und die Anzahl der Bänder für den Kopf und die Flügel der symmetrisierten dielektrischen Matrix werden separat zur Konvergenz gebracht.

3.2.6 Erweiterung auf nicht kubische Systeme

In Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 wurde im Zusammenhang mit der Berechnung und Invertierung der dielektrischen Matrix der makroskopische dielektrische Tensor \mathbf{L} eingeführt. Dieser ist richtungsabhängig. In der *ist*-Implementierung des *space-time*-Programms wird die Richtungsabhängigkeit nicht berücksichtigt. Es wird stattdessen unter der Annahme einer symmetrisch diagonalen Matrix \mathbf{L} der Mittelwert über die Diagonalelemente berechnet. Da der gemittelte Kopf der inversen dielektrischen Matrix eine entscheidende Rolle bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung spielt, ist dies eine folgenreiche Näherung. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob und wie weit diese Näherung insbesondere für Oberflächen und Schichten

höhere Konvergenzparameter als für Σ_c benötigt werden.

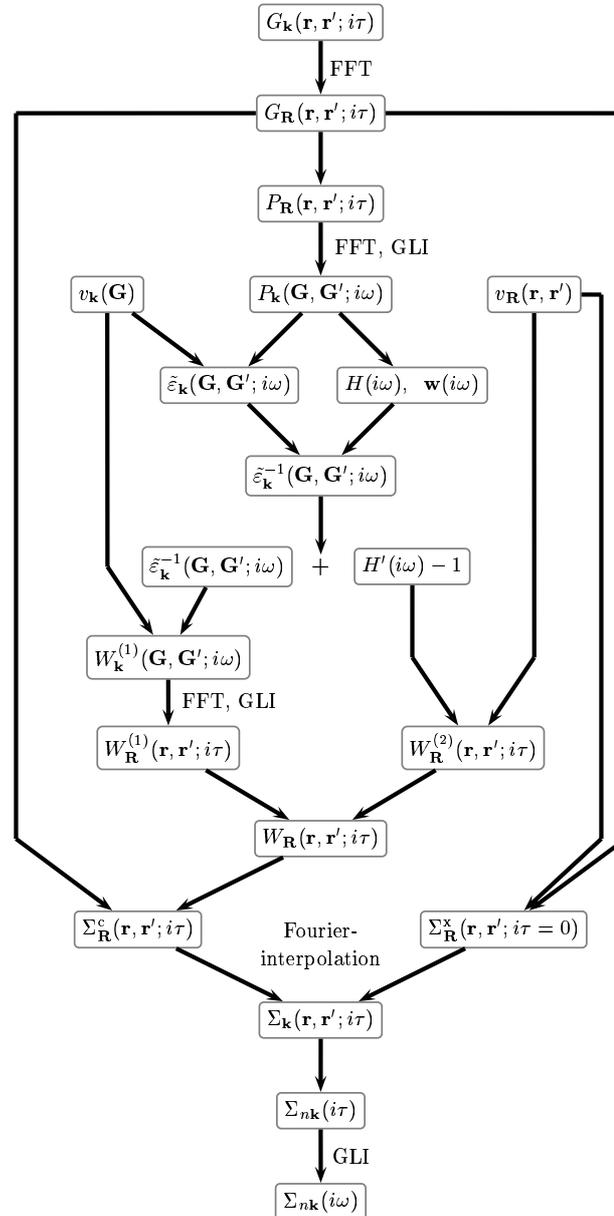


Abbildung 3.3: Flussdiagramm des G_0W_0 *space-time*-Programms. Eingezeichnet ist die schnelle Fouriertransformationen (FFT) zwischen Orts- und reziprokem Raum sowie die Gauss-Legendre Integrationen (GLI) zwischen der imaginären Zeit- und Frequenzachse. Nicht dargestellt ist die analytische Fortsetzung und die Berechnung der Quasiteilchen-Korrektur.

im Superzellenansatz gerechtfertigt ist. Darüber hinaus werden die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen und Implementationen dargestellt um die *space-time*-Methode auf nicht kubische Systeme zu erweitern.

3.2.6.1 Der Superzellenansatz

Die Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen erfordert Periodizität in allen drei Raumrichtungen. Bei der Beschreibung eines Kristalls wird diese Bedingung auf natürliche Weise durch die dreidimensionale Fortsetzung der Einheitszelle erfüllt. Im Gegensatz dazu weist eine Oberfläche bzw. eine Schicht keine Periodizität entlang der Oberflächennormalen (d.h. in z -Richtung) auf, und es ist deshalb nötig, diese künstlich einzuführen. Eine weit verbreitete Methode hierfür ist der Superzellenansatz, der in Abb. 3.4 verdeutlicht wird. In einer dreidimensional periodischen Zelle befinden sich eine Schicht der Dicke d_s (diese dient entweder zur Simulation von dünnen Schichten oder von Oberflächen) und Vakuum der Dicke d_v (dieses soll Wechselwirkungen zwischen den Schichten ausschalten)⁹.

⁹Es soll an dieser Stelle bereits hervorgehoben werden, dass die Entkopplung von elektrisch neutralen Schichten im Superzellenansatz im Rahmen der DFT und des Kohn-Sham-Formalismus kein Problem ist. Das Verhalten nach Durchführung der Quasiteilchen-Korrektur ist Gegenstand des vierten Kapitels.

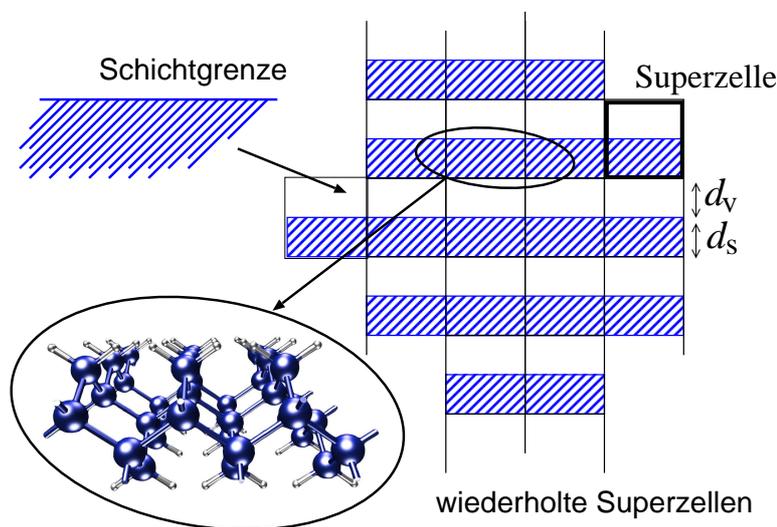


Abbildung 3.4: Illustration des Superzellenansatzes zur Beschreibung einer auf beiden Seiten mit Wasserstoff abgesättigten vier Lagen-Schicht aus Silizium [96] und Definition der Parameter Schicht- und Vakuumdicke, d_s bzw. d_v .

3.2.6.2 Eigenschaft des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht im Superzellenansatz

Im folgenden werden anhand eines einfachen Beispiels die Eigenschaften des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht im Superzellenansatz illustriert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass hier noch keine Versuche unternommen werden die Schichten zu entkoppeln. Es soll ersteinmal verstanden werden, wie sich der dielektrische Tensor einer Schicht im Superzellenansatz verhält. Ob es sinnvoll ist den makroskopischen dielektrischen Tensor so zu beschreiben ist Gegenstand des vierten Kapitels.

In dem einfachen Beispiel werden nur die Diagonalelemente des Tensors, d.h nur die xx - yy - und zz -Beiträge betrachtet. Diese Beiträge lassen sich durch eine Parallel- und Seriellschaltung von Kondensatoren, in dem einer mit einem Dielektrikum ε_s und der andere mit Vakuum, $\varepsilon_v = 1$, ausgefüllt ist, beschreiben. Der elektronische Schaltkreis ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Allein aus der Definition der Kapazität, $C = \varepsilon \frac{A}{d}$, und der Tatsache, dass sich die Kapazität von parallel geschalteten Kondensatoren addiert, ergibt sich für die xx - und yy -Beiträge des dielektrischen Tensors

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 1 + \frac{(\varepsilon_s - 1)d_s}{a_z} . \quad (3.54)$$

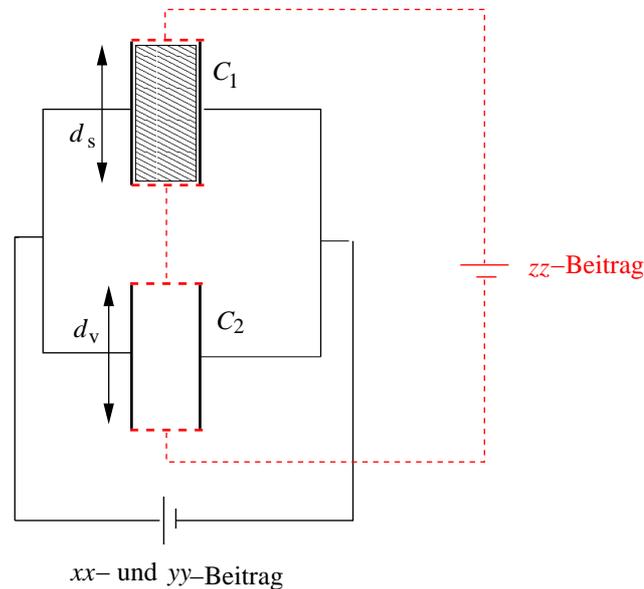


Abbildung 3.5: Illustration des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht der Dicke d_s in einer orthorhombischen Superzelle mit Vakuum der Dicke d_v mit Kondensatoren. Die elektrischen Schaltkreise zur Beschreibung des xx und yy -Beitrags sind schwarz und die des zz -Beitrags rot gestrichelt eingezeichnet.

Hierin ist $a_z = d_s + d_v$, d.h. die Länge der Superzelle. Für seriell geschaltete Kondensatoren addieren sich die reziproken Kapazitäten. Damit ergibt sich für den zz -Beitrag des dielektrischen Tensors

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{1 - \frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z}} \approx 1 + \frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z} . \quad (3.55)$$

Die Näherung ist gut für

$$\frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z} \ll 1, \quad (3.56)$$

und damit für $d_s < d_v$. Im Rahmen dieser Näherung ist der dielektrische Tensor proportional zum Inversen der Superzellenlänge in z -Richtung. Die Beiträge parallel zur Schichtnormalen (xx und yy) unterscheiden sich vom Beitrag entlang der Schichtnormalen (zz). Um die Güte der Beschreibung mit Kondensatoren zu testen, wird in Abbildung 3.6 der dielektrische Tensor aus Gleichung (3.38) für eine Silizium-Schicht aus vier Lagen ($d_s=9,5$ Bohr) gegen das Inverse der Superzellenlänge aufgetragen. Die numerischen Daten erfüllen die $1/a_z$ -Abhängigkeit. Dass sich der xx - und yy -Beitrag des dielektrischen Tensors unterscheiden, liegt an der Absättigung der Siliziumschicht mit Wasserstoff (vergleiche Abbildung 3.4). Für das elektrische Feld macht es einen Unterschied, ob parallel oder orthogonal zu den Si-H-Bindungen gemessen

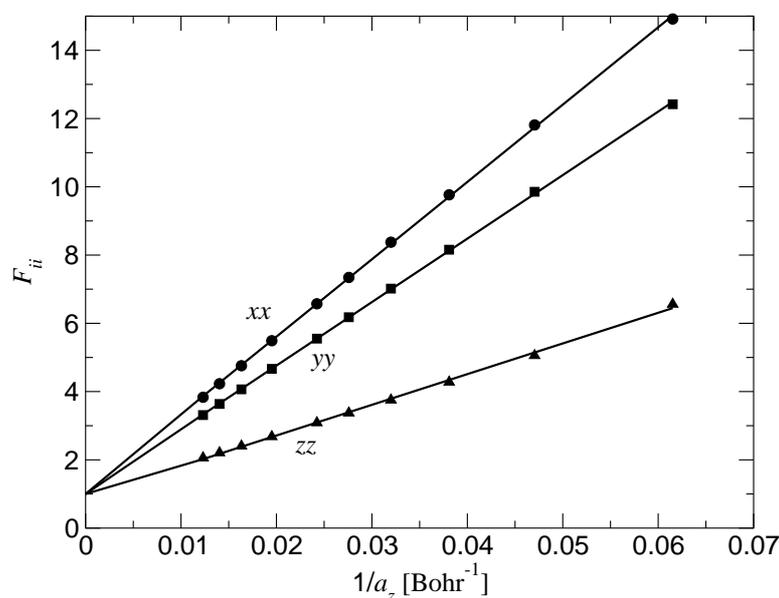


Abbildung 3.6: Dielektrischer Tensor \mathbf{F} als Funktion der inversen Superzellenlänge in z -Richtung. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer linearen Regressionsanalyse.

wird. Dies wird natürlich in der extrem einfachen Beschreibung durch Kondensatoren nicht berücksichtigt. Damit zeigt schon die Beschreibung mit Kondensatoren und der Vergleich mit den numerischen Daten, dass der dielektrische Tensor für nicht kubische Systeme, wie die in dieser Arbeit untersuchte Schicht im Superzellenansatz, alles andere als isotrop ist. Die Näherung durch Mittelung in den Gleichungen (3.46, 3.50) ist demzufolge für diese Systeme nicht gültig. Darüber hinaus ist der makroskopische dielektrische Tensor einer Schicht im Superzellenansatz stark von der inversen Superzellenlänge und damit von sowohl von d_s und d_v abhängig. Der Einfluss dieser Abhängigkeit wird im vierten Kapitel dieser Arbeit im Detail untersucht.

3.2.6.3 Abgeschirmte Wechselwirkung für nicht kubische Systeme

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass der makroskopische dielektrische Tensor für Schichten im Superzellenansatz nicht isotrop ist. Somit muss die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen Tensors und seinem Inversen berücksichtigt werden. Im numerischen Formalismus bedeutet dies, dass aus den folgenden Gründen $W^{(1)}$ und $W^{(2)}$ aus Gleichung (3.50) modifiziert werden müssen:

- Die abgeschirmte Wechselwirkung für nicht kubische Systeme muss physikalisch korrekt beschrieben werden.
- Für nicht kubische Systeme ist die Zerlegung (3.50) mit einem gemittelten H'_M nicht gültig. Dies bedeutet, dass singuläre Anteile in $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$ verbleiben. Daher ergeben sich numerische Artefakte nach Durchführung der FFT. Diese äußern sich darin, dass physikalische Eigenschaften wie die Quasiteilchen-Korrektur nicht mit wachsender Vakuumdicke im Superzellenansatz konvergieren.

Für $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$ wird statt des inversen gemittelten Kopfs der Richtungsabhängige aus der Diagonalen der inversen dielektrischen Matrix abgespalten

$$W_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') - H'_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'})}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} , \quad (3.57)$$

wobei mit $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ gilt

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|}\right)^T \mathbf{L} \left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|}\right)} . \quad (3.58)$$

Damit ist $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$ nicht mehr singulär und kann numerisch mit der FFT in den Ortsraum transformiert werden.

Für $W^{(2)}$ wird Gleichung (3.51) in Kugelkoordinaten umgeschrieben und die Richtungsabhängigkeit von $H'_{\mathbf{q}}$ in den Winkelkoordinaten $\vartheta_{\mathbf{q}}$ und $\phi_{\mathbf{q}}$ ausgedrückt

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{q}} \int_0^{\pi} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) d\vartheta_{\mathbf{q}} \int_0^{\infty} dq (H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) - 1) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}''} . \quad (3.59)$$

Hierin ist $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}$ und

$$H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{\begin{pmatrix} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \cos(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \sin(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \cos(\vartheta_{\mathbf{q}}) \end{pmatrix}^T \mathbf{L} \begin{pmatrix} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \cos(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \sin(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \cos(\vartheta_{\mathbf{q}}) \end{pmatrix}} . \quad (3.60)$$

Als Abkürzung sei eingeführt: $H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) - 1$. Um das Integral auszuwerten, werden sowohl H'' als

$$H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l=-m}^l H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) , \quad (3.61)$$

als auch die ebenen Wellen [97] in Kugelflächenfunktionen entwickelt

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l=-m}^l i^l j_l(qr'') Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) . \quad (3.62)$$

Unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsrelation der Kugelflächenfunktionen ergibt sich für den Anteil der abgeschirmten Wechselwirkung

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) \underbrace{\int_0^{\infty} dq j_l(qr'')}_{c_l/r''} \quad (3.63)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{2c_l i^l}{\pi} H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (3.64)$$

mit den Vorfaktoren c_l , die sich aus dem Integral über die Besselfunktionen erster Art ergeben [98]

$$c_0 = \int_0^{\infty} j_0(x) dx = \frac{\pi}{2} \quad (3.65)$$

$$c_1 = \int_0^{\infty} j_1(x) dx = 1 \quad (3.66)$$

$$c_{2n} = \int_0^{\infty} j_{2n}(x) dx = \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \frac{\pi}{2} \quad (3.67)$$

$$c_{2n+1} = \int_0^{\infty} j_{2n+1}(x) dx = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} . \quad (3.68)$$

Die Integrale für die Entwicklungskoeffizienten

$$H''_{lm} = \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{q}} \int_0^{\pi} \sin \vartheta_{\mathbf{q}} d\vartheta_{\mathbf{q}} Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) . \quad (3.69)$$

lassen sich mit Gauss-Legendre-Integration bestimmen¹⁰.

Damit ist die Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung vollständig berücksichtigt. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass das in dieser Arbeit entwickelte und implementierte Verfahren ohne irgendwelche Näherungen auskommt. Ein vergleichbares Verfahren zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung ist bisher nicht entwickelt worden. Um W zu berechnen wurden in der Literatur bisher die folgenden Verfahren verwendet:

- Hilfsfunktion: Die Singularität der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum wird mit einer sphärischen Hilfsfunktion abgespalten. Diese wird analytisch integriert [80, 81, 99, 100, 101]. In [102] wird eine ellipsoide Hilfsfunktion verwendet. Dies sind Näherungen, die die Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors nicht oder nur teilweise berücksichtigt.
- Summation um die Singularität herum: Hierbei werden viele Summationspunkte um den Γ -Punkt herum verwendet [12]. In [103] wird dabei explizit über die Raumrichtungen gemittelt um die Richtungsabhängigkeit zu entfernen. Somit ist auch dieses Verfahren eine Näherung.
- Starten von einer Modellfunktionen der dielektrischen Funktion: Diese baut wie z.B. in [104] auf der Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung auf und wird entsprechend modifiziert um inhomogene Systeme zu betrachten. Der Grenzwert q gegen Null dieser Modellfunktion ist per Konstruktion isotrop. Dieses Verfahren ist damit ebenfalls eine Näherung.

Wie bereits erwähnt, ist das in dieser Arbeit vorgeschlagene Verfahren zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung dagegen numerisch sauber. Als neuer Konvergenzparameter wird l_{\max} eingeführt, der bestimmt, bis zu welchem l die Summe in (3.64) entwickelt wird. Ein Konvergenztest für l_{\max} ist für eine Siliziumschicht aus vier Lagen in Abbildung 3.7 dargestellt. Unabhängig von der untersuchten Vakuumdicke ist hier ein Wert von $l_{\max} = 4$ ausreichend. Mit $d_v=40$ Bohr beträgt das Verhältnis $d_v/d_s \approx 4$. In dieser Arbeit werden keine Systeme höherer Anisotropie untersucht, sodass $l_{\max} = 4$ allgemein hinreichend ist. Der Unterschied zwischen einer gemittelten und numerisch auskonvergierten Behandlung des dielektrischen Tensors ist in Relation zur Quasiteilchen-Bandlücke in Abbildung 3.8 dargestellt. Dieser Unterschied nimmt mit der Vakuumdicke schnell zu: Für 40 Bohr Vakuum beträgt dieser bereits 300 meV. Damit ist l_{\max} ein wichtiger Parameter für die Konvergenztests in Kapitel 4.

¹⁰Für eine reell diagonale Matrix L kann gezeigt werden, dass nur Beiträge für l, m gerade berechnet werden müssen.

3.2.6.4 Zusammenfassung der Erweiterung auf nicht kubische Systeme

- Die gemittelte Behandlung des makroskopischen dielektrischen Tensors ist nur für kubische Systeme eine gute Näherung.
- Die Richtungsabhängigkeit kann berücksichtigt werden durch 1. Herausziehen eines richtungsabhängigen Kopfs aus der Diagonalen der abgeschirmten Wechselwirkung und 2. durch Entwicklung des richtungsabhängigen Kopfs in Kugelflächenfunktionen.
- Die Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit kommt ohne Näherungen aus. Als neuer Konvergenzparameter wird l_{\max} eingeführt. Die Quasiteilchen-Korrektur konvergiert schnell mit l_{\max} . Ein Wert von $l_{\max} = 4$ ist allgemein ausreichend.

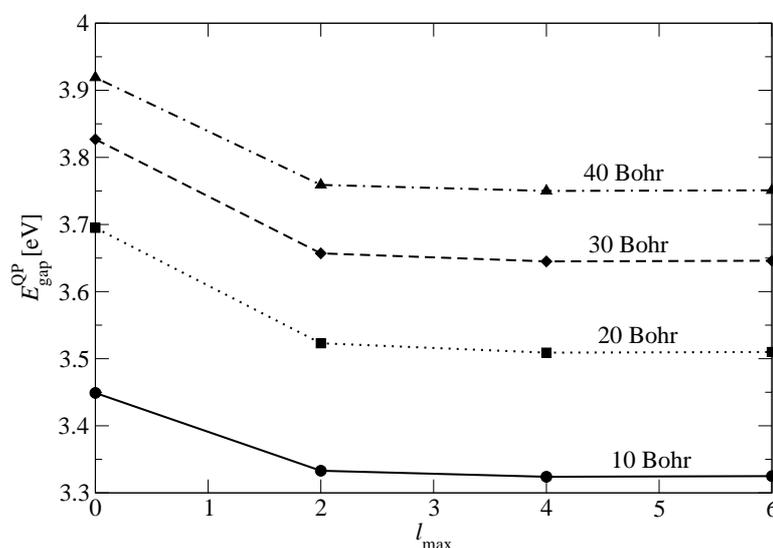


Abbildung 3.7: Quasiteilchen-Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eines mit Wasserstoff abgesättigten vier Lagen Silizium-Schichtsystems in Abhängigkeit von der Vakuumdicke und des Entwicklungsparameters l_{\max} . Ein Wert von l_{\max} gleich vier ist in allen untersuchten Fällen ausreichend. Wie man deutlich sehen kann, ist die Quasiteilchen-Bandlücke selbst mit 40 Bohr Vakuüm noch nicht konvergiert. Die Gründe hierfür werden im vierten Kapitel dieser Arbeit diskutiert. Die Konvergenzparameter sind Anhang G zu entnehmen.

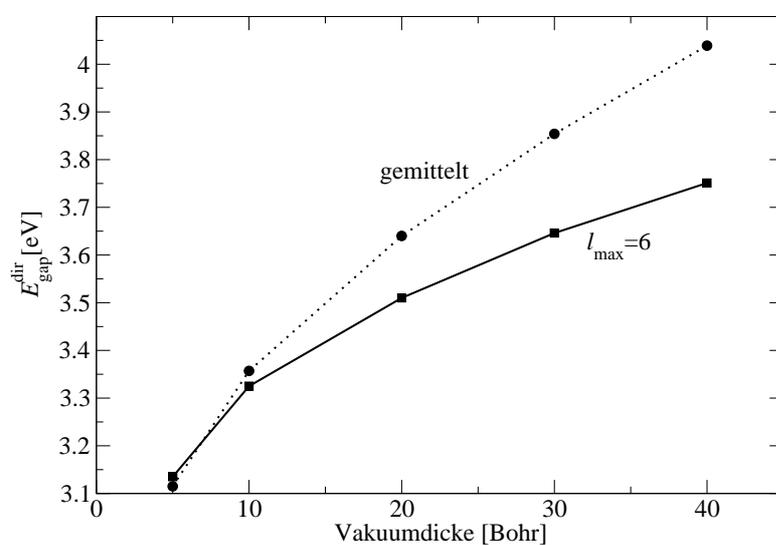


Abbildung 3.8: Quasiteilchen-Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eines mit Wasserstoff abgesättigten vier-Lagen Silizium-Schichtsystems. Die gepunktete Linie entspricht der gemittelten Behandlung der Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors. Für die durchgezogene Linie wird die Richtungsabhängigkeit mit $l_{\max} = 6$ numerisch auskonvergiert berücksichtigt, wobei die Werte für $l_{\max} = 4$ nicht unterscheidbar sind. Der Unterschied zwischen der gemittelten und exakten Berechnung steigt mit der Vakuumdicke. Die Konvergenzparameter sind Anhang G zu entnehmen.